LIBRARY

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BIRKENWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EUCKEN-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Karlsruhe, v. HEVESY-Kopenhagen, HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Pittsburgh, LANDÉ-Columbus, LANGE-Breslau, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Gießen, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Freiburg, MEITNER-Berlin, MEYER-Gießen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PAWLIN-London, POLANYI-Karlsruhe, REINFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-München, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIEVERTS-Danzig, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STIER-Freiburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TURADT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGERT-Leipzig, WERTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

172. BAND, 4. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

A. Thiel und *D. Greig*, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 35. Mitteilung. Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 1. 35) 265

S. Kilpi, Der Äquivalenzpunkt in der Säure—Basen-Titration und die Elektrolytwirkung. (Eingegangen am 19. 1. 35) 277

A. Polessitsky, Die Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und fester kristallinischer Phase. II. Die Verteilung des Bariumnitrats zwischen der gesättigten wässerigen Lösung und den Kristallen von Strontiumnitrat. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 1. 35) 300

W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow und *W. P. Tscholij*, Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* in flüssigem Jod. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 1. 35) 304

A. Sieverts und *G. Zapf*, Eisen und Stickstoff. (Eingegangen am 1. 2. 35) . . 314

Bücherschau.

EPHRAIM, F., Anorganische Chemie 316
LAUBENHEIMER, A., Rohstoffbetriebe der keramischen Industrie 316
ROSENDAHL, F., Steinkohlenteer 316
BERNHAUER, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik 317
Dipole Moments. A general discussion held by the FARADAY Society 317
HAAS, A., Kleiner Grundriss der theoretischen Physik 318
SCHMIDT, J., Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie . . 319

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ernst Cohen und *A. K. W. A. van Lieshout*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. Neue Untersuchungen über die Zinnpest. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 2. 35.)

Ernst Cohen und *A. K. W. A. van Lieshout*, Physikalisch-chemische Studien am Zinn. X. Die Umwandlungstemperatur grauses Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn. (Eingegangen am 9. 2. 35.)

P. Dannegaard-Sorensen und *A. Unmack*, Bestimmung der Dissoziationskonstante eines im Wasser schwer löslichen Amins (Tri-n-butylamin). (Eingegangen am 11. 2. 35.)

K. Weber, Über die Desaktivierung der chemisch-aktivierten Oxalsäure. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 35.)

Konstanty-Hrynakowski und *Marja Sawyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig im Dreistoffsystem Naphthalin-α-Naphthol-β-Naphthol. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 35.)

A. Smits, Die verzögerte Ionenentladung als Ursache der Wasserstoffüberspannung und im allgemeinen der kathodischen Polarisation. (Eingegangen am 19. 2. 35.)

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde.

25. Mitteilung[1]): Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren.

Von

A. Thiel und D. Greig.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 1. 35.)

Bei der Untersuchung der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins in wässerigem Alkohol zeigten sich merkwürdige Anomalien der Charakteristiken, die sich als Folgen inkonstanter Ionenstärken herausstellten. Bei konstanter Ionenstärke zeigt Phenolphthalein in Mischungen von Wasser und Alkohol grundsätzlich gleichartiges Verhalten wie in Wasser allein. Vergleichende Versuche mit Phenoltetrachlorphthalein lassen auf eine Verschiebung der Farbgleichgewichte in bestimmtem Sinne durch Alkoholzusatz schliessen. Bei einer Reihe weiterer Indikatoren aus verschiedenen Stoffklassen wurde die Abhängigkeit der auf Konzentrationen bezogenen Umschlagskonstante (K_c) vom Alkoholgehalte der Lösung bei konstanter Ionenstärke ermittelt. Andererseits liess sich mit Hilfe der untersuchten Indikatoren bei einigen Säuren die analoge Konstante (K_c) für Wasser-Alkohol-Gemische messen und zur Herstellung von Puffermischungen von bestimmtem p_{H_c}-Werte benutzen. Auch das Ionenprodukt des Wassers (K_{W_c}) ist für einige Wasser-Alkohol-Gemische festgelegt worden.

1. Einleitung.

Über das Verhalten der Indikatoren in nichtwässerigen Lösungsmitteln ist wenig Quantitatives bekannt, obgleich eine Reihe von Forschern sich mit dieser Frage beschäftigt haben[2]). Der Einfluss des Lösungsmittels scheint sich in zwei Richtungen zu äussern, erstens in einer Veränderung der Absorptionskurven der Grenzformen gegenüber den für rein wässerige Lösungen geltenden und zweitens in einer Verschiebung der Halbwertstufe. Der erstere Effekt ist eingehend von A. Thiel, F. Wülfken und A. Dassler[3]), sowie von A. Thiel und W. Springemann[4]) untersucht worden. Dagegen sind Versuche, die Indikatorkonstanten zu bestimmen, weniger erfolgreich gewesen.

[1]) 24. Mitteilung: Thiel, A. und Schulz, G., Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 225. [2]) Eine umfangreiche Literaturübersicht gibt I. M. Kolthoff in seinem Buche „Säure-Basen-Indikatoren" (Berlin: Julius Springer 1932), das nach Beginn dieser Arbeit erschienen ist. [3]) Thiel, A., Wülfken, F. und Dassler, A., Z. anorg. allg. Chem. **136** (1925) 406. [4]) Thiel, A. und Springemann, W., Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 64.

Der Grund dafür liegt wohl darin, dass es bis jetzt keine Methode gibt, um Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration in nichtwässerigen Lösungsmitteln vorzunehmen. Auch in wässerigen Lösungen wäre eine exakte Behandlung zum mindesten sehr erschwert gewesen, wenn es nicht möglich gewesen wäre, mittels der Wasserstoffelektrode die Wasserstoffionenkonzentrationen (richtiger Aktivitäten) in den untersuchten Lösungen zu bestimmen. L. MICHAELIS und M. MIZUTANI[1]) und später MIZUTANI[2]) haben zwar den Versuch gemacht, die Säurestufe (p_H) in Lösungen schwacher Säuren mit ihren Salzen bei Anwesenheit verschiedener Mengen Äthylalkohol potentiometrisch zu bestimmen. Ihre Ergebnisse wären brauchbar, um vergleichende Messungen zu machen, stützen sich aber nicht auf eine einwandfreie Theorie, und es ist fraglich, ob man in dieser Richtung weiter kommen kann. Dieselbe Kritik kann man auch an den Messungen von F. M. CRAY und G. M. WESTRIP[3]) üben, die Untersuchungen in 90%igem Aceton durchgeführt haben.

Bei unseren Versuchen, bei denen Äthylalkohol verschiedenen Wassergehaltes als das nächst Wasser in der Praxis gebräuchlichste Lösungsmittel gewählt wurde, beschränkten wir uns deswegen auf optische Messungen.

Die ersten Versuche wurden mit Phenolphthalein vorgenommen, da dieser wichtigste Vertreter der Phthaleingruppe bekanntlich auffällige Effekte beim Übergange von wässerigen zu alkoholischen Lösungen zeigt. Weitere Versuche an Phenoltetrachlorphthalein ermöglichten dann eine vollständige Erklärung der Wirkungen des Alkohols auf Phenolphthalein.

Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden dazu benutzt, eine gründliche Untersuchung mehrerer anderer Indikatoren aus verschiedenen Gruppen durchzuführen und gleichzeitig eine Reihe von Puffergemischen für die angewandten Lösungsmittel zu schaffen.

2. Messmethode und Material.

Die optischen Messungen wurden ausschliesslich mittels eines Universalcolorimeters von E. Leitz (Wetzlar) durchgeführt[4]). Für diese Untersuchungen fand der Apparat zunächst Verwendung als

[1]) MICHAELIS, L. und MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. **116** (1925) 135. [2]) MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. **116** (1925) 350. [3]) CRAY, F. M. und WESTRIP, G. M., Trans. Faraday Soc. **21** (1925) 326. [4]) THIEL, A., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **66** (1931) 37.

Absolutcolorimeter[1]), wobei mittels der Graulösung[2]) molare Extinktionskoeffizienten gemessen wurden[3]).

Bei der Ermittlung von Absorptionskurven betrug der Messfehler, nach der Reproduzierbarkeit beurteilt, bis $\pm 2\%$; in den abfallenden Ästen der Kurven wurde jedoch diese Grenze etwas überschritten, ebenso bei dem jeweils tiefsten Punkte einer Absorptionskurve. Bei den Filtern 1, 2 und 3 des Filtersatzes ($\lambda = 435$ mμ, 451 mμ und 462 mμ) ergaben sich besondere Schwierigkeiten aus der relativen Unempfindlichkeit des Auges für violettes und blaues Licht; jedoch dürfte auch hier durch mehrfache Wiederholung der Messungen eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ erzielt worden sein.

Die Messungen mit Phenolphthalein mussten wegen der Temperaturempfindlichkeit der Farbgleichgewichte bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Thermostat angewandt, der eigens für das Colorimeter konstruiert worden war[4]). Er bestand aus einem Metallkästchen, das die in der untersten Stufe des Colorimeters untergebrachten Tauchbecher aufnahm und von Wasser konstanter Temperatur aus einem Wasserbade durchströmt wurde. Bei Phenolphthalein wurde die Messtemperatur auf 25° C gehalten. Die sonstigen Messungen (ausser einigen mit Thymolblau) wurden ohne besondere Wärmeregelung bei Zimmertemperatur vorgenommen (21° bis 23° C)[5]).

Alle Reagenzien einschliesslich der Indikatoren wurden in sorgfältig gereinigtem Zustande verwandt; Einzelheiten sind aus den vorangegangenen Marburger Arbeiten über Indikatoren bekannt.

Der Gehalt der Wasser-Alkohol-Gemische ist in Volumprozent Alkohol angegeben.

3. Die grundlegenden Versuche.

a) Versuche mit Phenolphthalein.

Hinsichtlich des Verhaltens des Phenolphthaleins in alkoholischen Lösungen war bekannt, dass die Farbstärke des Indikators gegen Alkoholzusatz sehr empfindlich ist; unbekannt aber waren die Gesetze, die den Indikatorumschlag in alkoholischen Lösungen beherrschen. Dagegen ist für wässerige Lösungen eine vollständige Erklärung des Verhaltens des Indikators von A. Thiel und R. Diehl[6]) gegeben worden, auf deren Formulierungen wir uns hier beziehen.

[1]) Thiel, A. und Diehl, R., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **67** (1932) 11. [2]) Die Messungen wurden mittels der ersten, provisorischen Graulösung von 1931 (Diehl, R., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **66** (1931) 65) durchgeführt. Die Lösung wurde nach Vorschrift verwandt, und von dieser Seite sind niemals irgendwelche Schwierigkeiten entstanden. [3]) Über die Verwendung für die Zwecke der „spektralen Mischfarbencolorimetrie" siehe weiter unten (S. 257). [4]) Von E. Leitz (Wetzlar) nach den Angaben von A. Thiel gebaut. [5]) Die Temperatur des Arbeitsraumes war 18÷20° C; jedoch bedingt die Wärmeerzeugung der Lampe eine etwas höhere Temperatur in der Versuchslösung. [6]) Thiel, A. und Diehl, R., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **62** (1927) 471.

Aus ihnen lässt sich für das Umschlagsgebiet des Phenolphthaleins die Gleichung

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{L_1} \cdot K_{L_2} \cdot (K_{T_2} + 1)}{[H^+] \cdot ([H^+] + K_{L_1})} \qquad \text{(I)}$$

und für das sich an dieses übergreifend anschliessende Abblassgebiet die Gleichung

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} = \frac{[OH^-]}{(K_{T_2} + 1) \cdot K_E} \qquad \text{(II)}$$

herleiten, wobei α und β die im Umschlagsgebiete und die im Abblassgebiete vorhandenen Bruchteile an Farbform, auf die praktisch erreichbare Maximalfärbung als Einheit bezogen, darstellen und die übrigen Grössen die in der erwähnten Arbeit angegebenen Bedeutungen haben.

Die in rein wässeriger Lösung aufgenommene Charakteristik des Phenolphthaleins (Fig. 1a, nach den Messungen von Thiel und Diehl) erfüllt durchaus die vorstehenden Gleichungen.

Wesentlich abweichende Verhältnisse fanden wir dagegen bei unseren Messungen an wässerig-alkoholischen Phenolphthaleinlösungen.

Wir haben zunächst die Absorptionskurven des Phenolphthaleins aufgenommen, und zwar in Lösungen, die 0, 20, 40, 60 und 80% Alkohol sowie 0·01 norm. *NaOH* als Puffersubstanz enthielten. Die Messungen wurden 2 Tage nach dem Ansetzen der Lösungen ausgeführt, so dass die Abblassreaktion ihr Gleichgewicht erreicht hatte. Aus den Kurven[1]) ist zu ersehen, dass die allgemeine Form der Absorptionsbande unverändert bleibt. Das Maximum zeigt mit steigendem Alkoholgehalte eine Verschiebung nach längeren Wellen; auch die Höhe des Maximums variiert bei den verschiedenen Kurven. Jedoch ist das kein unerwartetes Verhalten; denn auch die Azoindikatoren[2]) zeigen unter gleichen Bedingungen eine Verschiebung der Stelle des Maximums im Spektrum. Die Veränderung der Höhe des Maximums deutet andererseits auf eine Störung der Gleichgewichtsverhältnisse durch den Alkoholzusatz, die wohl auch zu erwarten war. Weiterhin zeigen die Messungen, dass der optische Schwerpunkt von Filter 7 ($\lambda = 551$ mμ) eine günstige Stelle bietet zur Ausführung von Extinktionsmessungen, welche die Kenntnis des Indikatorumschlages vermitteln sollen.

Umschlagsgebiet und Abblassgebiet wurden dann nach der Methode von A. Thiel und R. Diehl[3]) untersucht. Die Extinktionsmessungen wurden in Lösungen mit verschiedenem Gehalte an *NaOH* gleich nach dem Ansetzen und dann wieder nach der Einstellung des Gleichgewichtes der Abblassreaktion (nach etwa 2 Tagen) ausgeführt. Die *NaOH*-Konzentrationen schwankten zwischen 0·0005 und 0·4 norm.

[1]) Die hier nicht wiedergegeben werden. [2]) Thiel, A. und Springemann, W., Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 64. [3]) Thiel, A. und Diehl, R., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **62** (1927) 471.

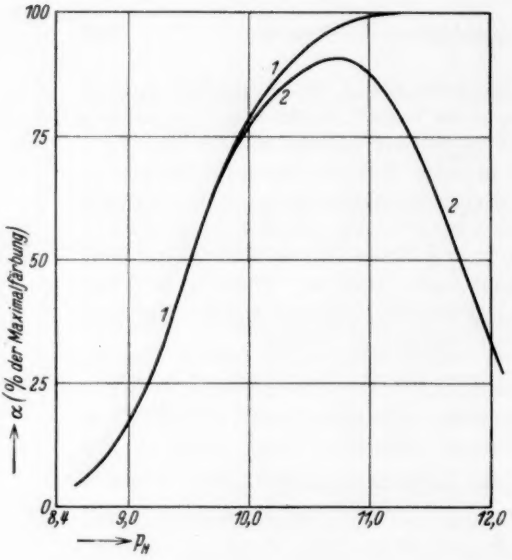
Die Messungen wurden mit Lösungen durchgeführt, die 60 und 80% Alkohol enthielten; denn in diesen Gemischen waren die Verhältnisse für eine Untersuchung des Umschlagsgebietes mittels Natriumhydroxyd am günstigsten. Bei einer Konzentration von 0·4 norm. *NaOH* wurde in jedem Falle die maximale Färbung erreicht, und hierbei betrug die molare Extinktion (bei $\lambda = 551$ mμ) in 60%igem Alkohol $11{\cdot}2 \cdot 10^3$, in 80%igem Alkohol $9{\cdot}90 \cdot 10^3$. Aus den gemessenen Werten wurden die Anteile der farbigen Form (α, in Prozent der Maximalfärbung) berechnet und danach die Umschlagskurven aufgezeichnet, wobei als Abszissen die Logarithmen der entsprechenden *NaOH*-Konzentrationen benutzt wurden (um eine Analogie zu den p_H-Werten in wässerigen Lösungen zu erzielen).

Die für 60%igen und für 80%igen Alkohol erhaltenen Charakteristiken (Fig. 1b) besitzen eine gewisse Ähnlichkeit mit der für rein wässerige Lösung geltenden, erscheinen aber doch stark verzerrt. Es ist demnach unmöglich, dass sie die Gleichung (II) (S. 248) erfüllen, nach der $1/\beta - 1/\alpha$ proportional der Hydroxylionenkonzentration sein soll, falls K_{T_2} und K_E wirkliche Konstanten sind. Auch wenn man die bisher eingeführte und benutzte Annahme fallen lässt, dass $[OH^-]$ der angewandten *NaOH*-Konzentration gleich ist, und statt $[OH^-]$ die mit der Konzentration veränderliche Aktivität des OH^- einführt, gelangt man zu keiner brauchbaren Deutung der vorliegenden Kurvenformen. Desgleichen schied die Möglichkeit einer Erklärung durch eine gewisse Zweifarbigkeit des Phenolphthaleins in alkoholischer Lösung[1]) aus.

Somit bleibt nur der Schluss übrig, dass die Werte K_{T_2} und K_E keine wahren Konstanten, sondern konzentrationsvariabel sind, und zwar Funktionen der Aktivitäten der in den Lösungen vorhandenen Ionenarten. Es war somit zu erwarten, dass die beobachteten Anomalien verschwänden, wenn man mit wässerig-alkoholischen Lösungen von konstanter Ionenstärke arbeitete[2]). Das wurde in der Weise erreicht, dass durch Zugabe von Natriumchlorid der Elektrolytgehalt in allen Lösungen von gleichem Alkoholgehalte, jedoch verschiedenem Gehalte an *NaOH*, auf einen konstanten Wert gebracht wurde.

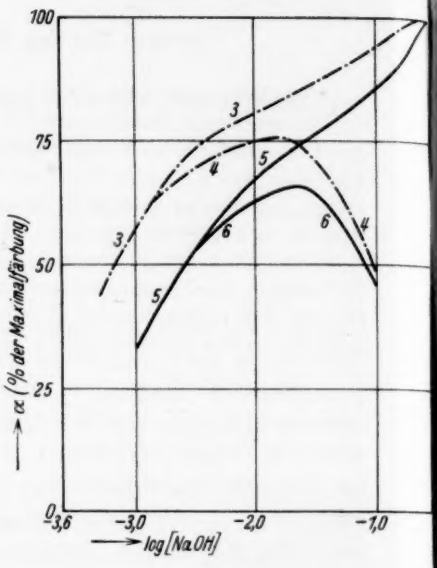
[1]) An sich ist Zweifarbigkeit auch bei Phthaleinen, namentlich in alkoholischen Lösungen, bekannt (siehe Thiel, A., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 352). In dem vorliegenden Falle fiel die Prüfung aber negativ aus.

[2]) Die Messungen von Thiel und Diehl (S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **62** (1927) 471) sind noch nach der klassischen Theorie der Elektrolyte ausgewertet worden. Da sie aber in Pufferlösungen von praktisch konstanter Ionenstärke durchgeführt wurden, ergaben sich hier keine Störungen, abgesehen vom Gebiete stark alkalischer Lösungen, in denen die genannten Autoren bereits das Vorliegen von „Salzfehlern" vermuteten.



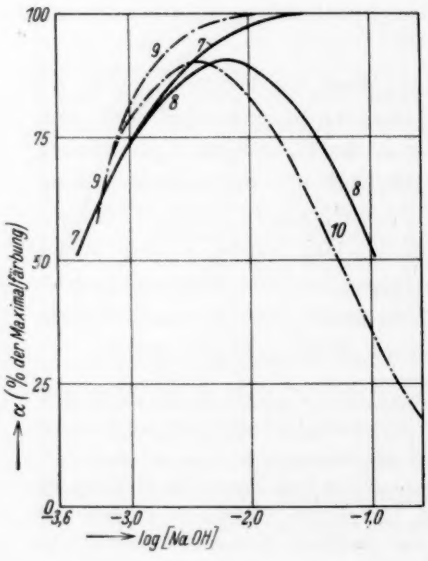
a

1 = Umschlagskurve
2 = Entfärbungskurve
} ohne Alkohol.



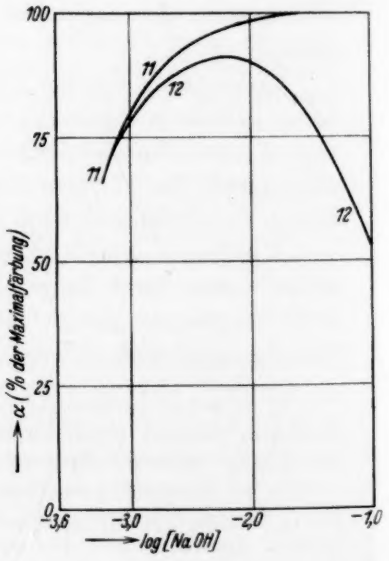
b

3 und 4 = Umschlags- und Entfärbungskurve in 60%igem Alkohol.
5 und 6 = Umschlags- und Entfärbungskurve in 80%igem Alkohol.



c

7 und 8: 60% Alkohol, Ionenstärke 0·1.
9 und 10: 60% Alkohol, Ionenstärke 0·5.



d

11 und 12: 80% Alkohol, Ionenstärke 0·1.

Fig. 1. Charakteristiken des Phenolphthaleins in wässeriger Lösung (a) sowie in Wasser-Alkohol-Gemischen bei variabler (b) und bei konstanter (c, d) Ionenstärke.

In 60%igem Alkohol betrug die Gesamtelektrolytkonzentration 0·1 und 0·5 norm., in 80%igem Alkohol (wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumchlorids) nur 0·1 norm. Die in diesen Lösungen aufgenommenen Charakteristiken sind in den Teilbildern c und d der Fig. 1 dargestellt. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Extinktionsmaxima nicht nur vom Alkoholgehalte, sondern auch von der Ionenstärke der Lösung abhängig sind. Die in den Lösungen konstanter Ionenstärke gemessenen Maxima sind in der folgenden Tabelle 1 mit angegeben.

Die Teilbilder c und d der Fig. 1 lassen erkennen, dass nunmehr, bei konstant gehaltener Ionenstärke, die im Teilbilde b dargestellten Anomalien verschwunden sind und eine vollkommene Ähnlichkeit der Charakteristiken mit den für rein wässerige Lösungen geltenden Kurven (Teilbild a) vorhanden ist. Demgemäss zeigt sich auch eine beinahe überraschend gute Konstanz der Grösse $K' = \frac{1}{(K_{T_2}+1)\cdot K_E}$, wie die letzten Spalten der Tabelle 1 (die Werte von $\log K'$ enthaltend) dartun.

Tabelle 1. Phenolphthalein. Anwendung der Gleichung (II): $\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} = K' \cdot [OH^-]$ $\left(\text{worin } K' = \frac{1}{(K_{T_2}+1)\cdot K_E}\right)$ auf die Messungen an den Lösungen konstanter Ionenstärke.

$[OH^-] = [NaOH]$ Normalität	α %	β %	$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha}$	$K' = \frac{1/\beta - 1/\alpha}{[OH^-]}$	$\log K'$
a) 60% Alkohol. Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}5$. $\varepsilon_{(\lambda = 551\,m\mu)} = 11{\cdot}7 \cdot 10^3 = 100\,\%$.					
0·25	100	16·8	4·95	19·8	1·30
0·10	100	34·2	1·92	19·2	1·28
0·05	100	51·3	0·949	19·0	1·28
0·025	100	66·2	0·510	20·4	1·31
b) 60% Alkohol. Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$. $\varepsilon_{(\lambda = 551\,m\mu)} = 10{\cdot}6 \cdot 10^3 = 100\,\%$.					
0·10	100	52·4	0·908	9·08	0·96
0·05	100	68·7	0·455	9·10	0·96
0·025	100	80·7	0·239	9·56	0·98
c) 80% Alkohol. Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$. $\varepsilon_{(\lambda = 551\,m\mu)} = 8{\cdot}45 \cdot 10^3 = 100\,\%$.					
0·10	100	53·3	0·878	8·78	0·94
0·05	100	69·2	0·444	8·88	0·95
0·025	100	82·2	0·216	8·64	0·94

Leider liess sich die Gleichung (I) von S. 248 auf die Ergebnisse unserer Messungen in alkoholischen Lösungen nicht anwenden, weil nur ein kurzes Stück des eigentlichen Umschlagsgebietes in unseren alkalihaltigen Lösungen untersucht werden konnte und auch hier die $[H^+]$-Werte unbekannt waren. Man kann aber in

diesen Lösungen zweifellos ohne merklichen Fehler $[H^+]$ gegen K_{L_1} vernachlässigen und daher die beschränkt gültige Gleichung

$$\frac{a}{1-a} = \frac{K_{L_1} \cdot K_{L_2} \cdot (K_{T_2} + 1)}{K_{L_1} \cdot [H^+]} = \frac{K''}{[H^+]} \qquad \text{(Ia)}$$

anwenden, aus der sich unter Berücksichtigung der Beziehung $[H^+] = K_{W_c} : [OH^-]$ für Lösungen von konstanter Ionenstärke Proportionalität zwischen dem Umschlagsverhältnis $a/1-a$ und $[OH^-] = [NaOH]$ ergibt.

In der Tat findet man nicht nur in wässerigen Lösungen die hiernach erwartete lineare Beziehung zwischen $\log(a/1-a)$ und der Säurestufe p_H, wie sich nach den Messungen von THIEL und DIEHL (loc. cit.) an verschiedenen Phthaleinen im Bereiche höherer Umschlagsgrade ($a > 0{\cdot}50$) leicht feststellen lässt, sondern es liefern auch unsere Messungen an Alkohol-Wasser-Gemischen eine gerade Linie, wenn man die Werte von $\log(a/1-a)$ gegen diejenigen von $\log[NaOH]$ aufträgt.

Die Analogie der Farbgleichgewichte in den gemischten Lösungsmitteln mit den in reinem Wasser gültigen ist also unverkennbar; nur scheint in Gegenwart von Alkohol die Empfindlichkeit gegen eine Veränderung der Ionenstärke besonders gross zu sein.

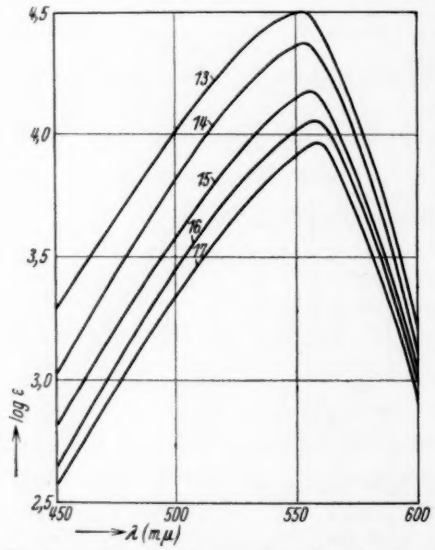


Fig. 2. Extinktionskurven des Phenolphthaleins bei Maximalfärbung (Grenzkurven) in Abhängigkeit vom Alkoholgehalte.

Kurve:	13	14	15	16	17
% Alkohol:	0	20	40	60	80

Nur nebenher erwähnt wurde bisher die Tatsache, dass in den alkoholischen Lösungen eine sehr starke Abnahme der Farbintensität des Phenolphthaleins erfolgt[1]). In Tabelle 2 sind die maximalen Extinktionen bei $\lambda = 551$ mμ für Lösungen, die 0[2]), 20 und 40 % Alkohol, sowie Natriumhydroxyd in verschiedenen Konzentrationen enthalten, wiedergegeben, ferner diejenigen für die Lösungen in 60 % igem und 80 % igem Alkohol mit ausschliesslich 0·1 norm. Elektrolyt. Dabei wurde in den ersten drei

[1]) Die Verringerung der Intensität kann schon das blosse Auge wahrnehmen.

[2]) Diese Lösung, worin die maximale Extinktion bestimmt wurde, enthielt 0·2 % Alkohol, was nur eine sehr kleine Veränderung des Wertes gegenüber demjenigen für rein wässerige Lösung bedingen konnte.

Gemischen kein merklicher Einfluss der Ionenstärke auf die maximale Färbung festgestellt. Aus diesen Werten und den Kurven in 0·01 norm. *NaOH* sind dann die Kurven der maximalen Färbung in 0·1 norm. Elektrolyt konstruiert worden (Fig. 2) unter der (wohl richtigen) Annahme, dass die Formen der Kurven beim Übergange von 0·01 zu 0·1 norm. Elektrolyt sich nur minimal verändern würden. Diese Kurven zeigen deutlich, wie stark die Farbtüchtigkeit des Phenolphthaleins beim Zusatz von Alkohol abnimmt.

Tabelle 2. Phenolphthalein in alkoholischen Lösungen. Extinktionen für $\lambda = 551$ mμ bei der Maximalfärbung (0·1 norm. Elektrolyt). Temperatur 25° C.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	3·13	2·30	1·43	1·06	0·845

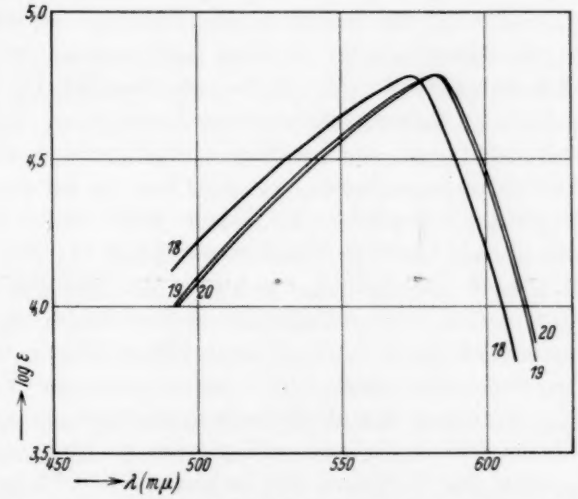


Fig. 3. Grenzkurven des Phenoltetrachlorphthaleins bei verschiedenen Alkoholgehalten. (18: 1%; 19: 60%; 20: 80%.)

Da Phenolphthalein seine Indikatoreigenschaften auch in alkoholischer Lösung besitzt, kann diese Abnahme der Farbintensität nur die Bedeutung haben, dass im Gleichgewichtssystem eine farblose Form bevorzugt wird. Um diesen Schluss zu prüfen, haben wir mit Phenoltetrachlorphthalein, das bekanntlich[1]) keine Abblassreaktion in alkalischen Lösungen zeigt, einige Versuche durchgeführt und fest-

[1]) Vogt, E., Z. physik. Chem. **132** (1928) 123.

gestellt, dass hier auch in alkoholischen Lösungen die Farbtüchtigkeit erhalten bleibt[1]), und dass auch in stark alkalischen Wasser-Alkohol-Gemischen keine Abblassreaktion auftritt. Fig. 3 zeigt die Absorptionskurven bei maximaler Farbintensität für 1 %igen, 60 %igen und 80 %igen Alkohol. Das Umschlagsgebiet liess sich aber mittels Natriumhydroxyd nicht untersuchen. Es wäre nun denkbar, dass die Abnahme der Farbtüchtigkeit des Phenolphthaleins in alkoholischen Lösungen irgendwie verbunden wäre mit dem Vorgange, der sich bei der Abblassreaktion abspielt. Jedoch sprechen andere Versuche dagegen.

Einige Messungen wurden an Phenolphthalein in 100 %igem Alkohol durchgeführt, wobei an Stelle des Natriumhydroxyds Natriumalkoholat verwandt wurde (für diese Versuche wurde der Alkohol über metallischem Calcium getrocknet). Bei etwa 0·3 norm. $NaOC_2H_5$ wurde für $\lambda = 551$ mμ die maximale Extinktion $\varepsilon = 0{\cdot}965 \cdot 10^4$, erreicht, d. h. die Farbintensität ist hier wieder etwas höher als in 80 %igem Alkohol mit $NaOH$. Keine der wasserfreien Lösungen zeigte übrigens beim Stehen eine langsame Entfärbung. Daraus kann man wohl schliessen, dass das Radikal $-OC_2H_5$ sich an die Phenolphthaleinmolekel nicht anlagert, um ein Ion zu geben, das dem Carbinolcarbonation entspricht. In diesem Falle bleibt mithin sowieso nur die Annahme übrig, dass die bevorzugte farblose Form die laktoide ist. Auch die sofort beobachtete Unterlegenheit der Farbintensität in den abblassfähigen alkoholischen Lösungen gegenüber den wässerigen kann nur auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Ch^{2-} und L^{2-} beruhen; d. h. die Tautomeriekonstante K_{T_2} nimmt in den alkoholischen Lösungen einen kleineren Wert an. Dieser Schluss ist auch vollkommen im Einklange mit der Feststellung, dass das Verhalten des Indikators in 60 %igem und in 80 %igem Alkohol durchaus dem Verhalten in wässerigen Lösungen analog ist, so dass für die Annahme einer chemischen Wirkung des Alkohols auf das Phenolphthalein kein Raum bleibt.

A. Thiel und R. Diehl[2]) sind zu dem Schlusse gekommen, dass in alkalischen wässerigen Lösungen Phenolphthalein niemals voll-

[1]) Die Extinktionen beim Maximum wurden nicht direkt gemessen. Wenn Unterschiede vorliegen, sind sie zum mindesten sehr klein gegenüber denen, die Phenolphthalein zeigt. Im wesentlichen beschränkt sich die Wirkung des Alkohols auf eine Verschiebung der ganzen Kurven in der Richtung nach längeren Wellen.

[2]) Thiel, A. und Diehl, R., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **62** (1927) 471.

kommen in der chinoiden Form vorliegt, dass dagegen Phenoltetrachlorphthalein in den alkalischen wässerigen Lösungen als 100 % ig chinoid zu betrachten ist. Man kann diese Tatsache auch dadurch ausdrücken, dass man der Konstante $K_{T_2} = [Ch^{2-}]/[L^{2-}]$ beim Phenolphthalein einen endlichen, beim Phenoltetrachlorphthalein einen praktisch unendlich[1]) grossen Wert zuschreibt. Nun ist es verständlich, dass beim Übergange zu alkoholischen Lösungen die Konstanten andere Werte annehmen. Während aber eine kleine Veränderung der Gleichgewichtsverhältnisse beim Phenolphthalein grössere Farbunterschiede bedingt, bleibt beim Phenoltetrachlorphthalein die Tautomeriekonstante $[Ch^{2-}]/[L^{2-}]$ für unsere Messinstrumente immer noch unendlich gross. Unsere Versuche bestätigen somit durchaus die Schlüsse von THIEL und DIEHL.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Phenolphthalein dem Anschein nach kein anomales Verhalten in Wasser-Alkohol-Gemischen zeigt, sondern dass dieselben Regeln, die in wässeriger Lösung herrschen, auch hier Geltung behalten. Man muss nur streng dafür sorgen, dass die „Aktivitäten" der Molekelbestandteile konstant bleiben, indem man die Messungen bei konstanter Ionenstärke durchführt; dann bleibt das Massenwirkungsgesetz in seiner klassischen Form anwendbar. Die Konstanten nehmen in Alkohol allerdings andere Werte an, und hierauf beruht die Farbschwächung. Die Verschiebung der Absorptionskurven nach längeren Wellen stammt aber wahrscheinlich daher, dass die Kräfte, welche die Lichtabsorption bedingen, in dem veränderten Medium etwas anders zur Wirkung kommen. Unsere Ergebnisse sind endlich mit der Vorstellung vereinbar, dass die starken Elektrolyte *NaOH* und *NaCl* in den Wasser-Alkohol-Gemischen vollständig ionisiert sind.

b) Versuche mit Thymolblau.

Die Zweiwertigkeit der Phthaleine und die relativ ungünstige Lage der Umschlagsgebiete liessen es wünschenswert erscheinen, die Untersuchung auf einwertige Indikatorumschläge auszudehnen. Geeignete Indikatoren boten sich in der Klasse der Sulfonphthaleine dar. Wir wählten Thymolblau, das einen isolierten Umschlag im

[1]) Die Ausdrücke „endlich" und „unendlich" bedeuten hier nichts Anderes, als dass die Messinstrumente die (kleine) Menge laktoider Form bei der Maximalfärbung des Phenoltetrachlorphthaleins nicht wahrnehmen konnten, dass also die entsprechende Konstante oberhalb der Messgrenze liegt.

stark sauren Gebiete zeigt (2. Umschlag). Hier liegen die Verhältnisse insofern viel günstiger, als der Umschlag nicht nur einwertig ist, sondern sich auch mittels Salzsäure untersuchen lässt, so dass die Kohlensäure der Luft gar nicht stören kann.

Bekanntlich gilt für einen einwertigen Indikator[1]) (HI) die Beziehung

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{I^-}}{a_{HI}} = K_a, \qquad \text{(III)}$$

wenn a_{H^+} usw. „Aktivitäten" bedeuten. Diese Konstante lässt sich nur durch ein Extrapolationsverfahren bestimmen und hat im allgemeinen keine praktische Bedeutung. Weiter gilt

$$\frac{a_{H^+} \cdot [I^-]}{[HI]} = K_u, \qquad \text{(IV)}^1)$$

und diese Konstante ist diejenige, über die in der Literatur am meisten berichtet wird, da a_{H^+} sich durch potentiometrische Messungen bestimmen lässt und die colorimetrischen Messungen $[I^-]/[HI]$ liefern. K_u ist nur für eine bestimmte Ionenstärke konstant.

Eine dritte Beziehung ist

$$\frac{[H^+] \cdot [I^-]}{[HI]} = K_c, \qquad \text{(V)}$$

wobei K_c ausschliesslich auf Konzentrationen bezogen wird. K_c ist als Konstante genau so wichtig wie K_u und verändert sich wie K_u bei wechselnder Ionenstärke. Da wir nun keine Möglichkeit hatten, a_{H^+} für die alkoholischen Lösungen zu bestimmen, haben wir Gleichung (V) verwandt. Optische Messungen lieferten $[I^-]/[HI]$, und es wurde gemäss unseren Erfahrungen beim Phenolphthalein $[H^+] = [HCl]$ gesetzt. Durch *NaCl*-Zusatz wurde für konstante Ionenstärke gesorgt; die Versuchslösungen enthielten stets 0·1 norm. Elektrolyt.

Thymolblau ist ein zweifarbiger Indikator. Die optischen Messungen wurden wiederum mittels des Universalcolorimeters von E. Leitz (Wetzlar) durchgeführt. Zum Messen von Absorptionskurven wurde der Apparat wieder als Absolutcolorimeter verwandt, und zwar in Verbindung mit der zweiten, verbesserten Graulösung[2]). Die Genauigkeit dieser Messungen ist schon oben besprochen worden.

Die Indikatorkonstanten wurden dagegen mittels der „spektralen Mischfarbencolorimetrie"[3]) bestimmt, da dieses Verfahren die bequemste und genaueste Methode für diesen Zweck darstellt. Hier betrug der Messfehler im allgemeinen

[1]) Siehe die „Elektrolyt-Fehler"-Literatur, insbesondere Thiel, A. und Coch, G., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 353. [2]) Siehe Thiel, A., Diehl, R. und Peter, O., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **68** (1933) 85. [3]) Thiel, A. und Greig, D., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 193.

weniger als $\pm 1\%$. Der Unterschied in der Genauigkeit der beiden Verfahren ist wohl dadurch begründet, dass die Filter kein streng monochromatisches Licht liefern und daher bei der Messung von Absorptionskurven häufig gewisse Farbtonunterschiede in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes auftreten, was bei der spektralen Mischfarbencolorimetrie unmöglich ist.

Mit Thymolblau ergab sich eine Schwierigkeit insofern, als die obere Grenzform sich erst in sehr starker Säurelösung bildet, und es daher nicht ohne weiteres zulässig ist, die so erhaltene Grenzform zur Herstellung von Vergleichslösungen heranzuziehen. Jedoch liess sich diese Schwierigkeit durch ein rechnerisches Verfahren[1]) beseitigen, das auch auf die hier vorliegenden Bestimmungen (auf Konzentrationsbasis) Anwendung finden kann.

Gleichung (V) wird meistens in der Form

$$\frac{a}{1-a} = \frac{K_c}{[H^+]} \qquad \text{(Va)}$$

benutzt, wo a den Bruchteil an der alkalischen Grenzform in der Lösung darstellt. Nun ist in einer Lösung, die 0·1 norm *HCl* und Thymolblau enthält, immer noch nicht die rein saure (rote) Form vorhanden, sondern ein Gemisch von beiden (J_1). Also gilt hier

$$\frac{a_1}{1-a_1} = \frac{K_c}{[H_1^+]}. \qquad \text{(VIa)}$$

Für eine zweite Lösung, die etwas weniger *HCl* enthält (etwa 0·01 norm.), gilt dann

$$\frac{a_2}{1-a_2} = \frac{K_c}{[H_2^+]}, \qquad \text{(VIb)}$$

und das hier vorliegende Gemisch nennen wir J_2. Wenn man nun vorläufig annimmt, dass das Gemisch J_1 die obere Grenzform darstellt, so kann man den scheinbaren Umschlagsgrad β im Gemisch J_2 bestimmen. Gemisch J_2 enthält dann aber nicht nur den Anteil β der unteren Grenzform, sondern im ganzen $\beta + a_1 \cdot (1-\beta)$; denn Gemisch J_1 enthält doch auch noch den Anteil a_1 an der unteren Grenzform. Gleichung (VIb) lautet dann:

$$\frac{a_2}{1-a_2} = \frac{\beta + a_1 \cdot (1-\beta)}{1-\{\beta + a_1 \cdot (1-\beta)\}} = \frac{K_c}{[H_2^+]}. \qquad \text{(VIc)}$$

(VIa) und (VIc) kann man dann nach a_1 auflösen, wobei sich ergibt:

$$a_1 = \frac{[H_2^+]}{[H_1^+]-[H_2^+]} \cdot \frac{\beta}{1-\beta}. \qquad \text{(VId)}$$

(VId) wurde angewandt auf Lösungen, die 20, 40, 60 und 80 % Alkohol

[1]) Thiel, A. und Greig, D., loc. cit.

enthielten[1]). In jedem Falle wurde 0·1 norm. *HCl* als provisorische Grenzlösung angesetzt, und β wurde für drei weitere Isobathmen mittels der „spektralen Mischfarbencolorimetrie" bestimmt. Bei der Berechnung von K_c wurde $[H^+]=[HCl]$ angenommen. Tabelle 3 gibt die Zusammensetzung der Lösungen und die erzielten Ergebnisse wieder. Es ist nicht K_c selbst angegeben, sondern der Wert p_{K_c} $(=-\log K_c)$.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der p_{K_c}-Werte in jeder Einzelreihe (a bis d) lässt keinen Zweifel, dass die neuere Theorie der Elektrolyte sich völlig auf Wasser-Alkohol-Gemische übertragen lässt. Unsere Annahme, dass die starken Elektrolyte auch in diesen

Tabelle 3. Thymolblau (2. Umschlag).

a) 20 % Alkohol. Puffersäure: *HCl*. Provisorische obere Grenzlösung: 0·1 norm. *HCl* (enthält α % Gelb). Untere Grenzlösung: 0·1 norm. Acetatpuffer; Stufe[2]) 4·80.

	Zwischenlösung	β (% Gelb) für λ ($m\mu$) 531	551	569	β % Mittel	α %	p_{K_c}	p_{K_c} Mittel
1	0·01 norm. *HCl* / 0·09 „ *NaCl*	68·3	68·0	68·0	68·1	23·7	1·51	
2	0·03 „ *HCl* / 0·07 „ *NaCl*	35·7	35·5	35·7	35·6	23·7	1·51	1·51
3	0·05 „ *HCl* / 0·05 „ *NaCl*	18·7	18·7	18·7	18·7	23·0	1·52	

b) 40 % Alkohol. Puffersäure: *HCl*. Provisorische obere Grenzlösung: 0·1 norm. *HCl* (enthält α % Gelb). Untere Grenzlösung: 0·1 norm. Acetatpuffer; Stufe[2]) 5·08.

	Zwischenlösung	β (% Gelb) für λ ($m\mu$) 531	551	569	β % Mittel	α %	p_{K_c}	p_{K_c} Mittel
1	0·01 norm. *HCl* / 0·09 „ *NaCl*	65·8	65·5	65·5	65·6	21·2	1·57	
2	0·03 „ *HCl* / 0·07 „ *NaCl*	34·0	33·5	34·0	33·8	21·9	1·55	1·56
3	0·05 „ *HCl* / 0·05 „ *NaCl*	17·7	17·5	17·5	17·6	21·4	1·57	

[1]) In wässerigen Lösungen, deren Ionenstärke 0·1 norm. ist, wurde $p_{K_c}=1{\cdot}48$ gefunden. Vgl. Thiel, A. und Greig, D., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 193.

[2]) p_{H_c}, also im Konzentrationsmass.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

c) 60 % Alkohol. Puffersäure: *HCl*. Provisorische obere Grenzlösung: 0·1 norm. *HCl* (enthält α % Gelb). Untere Grenzlösung: 0·1 norm. Acetatpuffer; Stufe[1]) 5·37.

	Zwischenlösung	β (% Gelb) für λ ($m\mu$) 531	551	569	β % Mittel	α %	p_{K_c}	p_{K_c} Mittel
1	0·01 norm. *HCl* 0·09 „ *NaCl*	63·6	63·3	63·0	63·3	19·1	1·63	1·62
2	0·03 norm. *HCl* 0·07 „ *NaCl*	31·5	31·3	31·2	31·3	19·5	1·62	
3	0·05 norm. *HCl* 0·05 „ *NaCl*	16·5	16·5	16·0	16·3	19·5	1·62	

d) 80 % Alkohol. Puffersäure: *HCl*. Provisorische obere Grenzlösung: 0·1 norm. *HCl* (enthält α % Gelb). Untere Grenzlösung: 0·1 norm. Acetatpuffer; Stufe[1]) 5·89.

	Zwischenlösung	β (% Gelb) für λ ($m\mu$) 531	551	569	β % Mittel	α %	p_{K_c}	p_{K_c} Mittel
1	0·01 norm. *HCl* 0·09 „ *NaCl*	56·3	56·5	56·7	56·5	14·4	1·77	1·76
2	0·02 norm. *HCl* 0·08 „ *NaCl*	38·0	37·5	37·5	37·6	15·0	1·75	
3	0·03 norm. *HCl* 0·07 „ *NaCl*	26·0	26·0	26·5	26·2	15·2	1·75	

Lösungen vollständig gespalten sind, wird somit durchaus bestätigt. Dass die Ionenstärke eine überragende Rolle spielt, erkennt man daran, dass β für eine Lösung in 80 %igem Alkohol, die 0·01 norm. *HCl*, aber kein Natriumchlorid enthielt, einen Wert von etwa 39·5 % (statt 56·5 %) annimmt[2]).

Die Erkennung des Grundes des „Alkoholfehlers" und die Auffindung einer Methode, mittels deren Indikatorenkonstanten in alkoholischen Lösungen bestimmt werden können, dürfte grosse Bedeutung für die Untersuchung der nichtwässerigen Lösungen gewinnen. In dem folgenden Teil der Arbeit werden wir zeigen, wie die Methode

[1]) p_{H_c}, also im Konzentrationsmass. [2]) Dieser Wert ist nicht in der Tabelle 3 enthalten. Er ergibt sich aus einer besonderen Messung, deren Genauigkeit wohl etwas geringer war als bei den (später ausgeführten) Messungen der Tabelle 3.

praktisch angewandt wird, während im Schlusskapitel angedeutet ist, in welchen Richtungen weitere Untersuchungen durchgeführt werden könnten.

4. Die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse: Bestimmung der Konstanten von Säuren und von Indikatoren in Wasser-Alkohol-Gemischen auf optischem Wege.

Die Untersuchungen an Thymolblau haben gezeigt, dass sich in Wasser-Alkohol-Gemischen Indikatorenkonstanten (K_c) mittels Salzsäure als Puffersubstanz ermitteln lassen. Solche Messungen kann man aber nur durchführen mit Indikatoren, deren Konstanten grösser als 10^{-4} sind; denn Salzsäure ist nur in einem beschränkten Gebiete als Puffersubstanz verwendbar. Zur weiteren Untersuchung der meisten Indikatoren waren andere Puffergemische bekannter Wasserstoffionenkonzentration erforderlich. Wir haben uns mit der Herstellung solcher Puffergemische befasst und dabei die folgende Methode angewandt.

Wenn man einen einwertigen Indikator wählt, dessen Konstante in wässeriger Lösung etwa 10^{-3} ist, so ist es möglich, bei einer bestimmten Ionenstärke die entsprechende Konstante auch in wässerig-alkoholischer Lösung mittels Salzsäure und Natriumchlorid zu ermitteln. Mit diesem Indikator wäre es dann aber auch möglich, die Wasserstoffionenkonzentration von Puffergemischen derselben Ionenstärke, die eine passende Säure, ihr Natriumsalz und Natriumchlorid enthalten, im gleichen Lösungsmittel zu messen und damit natürlich die Konstante der Säure gemäss der Gleichung

$$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_c \qquad \text{(VII)}$$

zu berechnen; denn wenn die Zusammensetzung der Lösungen bekannt ist, so ist $[H^+]$ die einzige Grösse, die zunächst unbekannt bleibt. Für eine bestimmte Ionenstärke ist nun K_c eine wahre Konstante, und ihre Kenntnis gestattet die Herstellung einer Reihe von Puffergemischen bekannter Wasserstoffionenkonzentration für Lösungen dieser Ionenstärke auf rechnerischem Wege.

Mit diesen Gemischen lässt sich dann aber die Konstante eines zweiten Indikators ermitteln, dessen K_c etwa 10^{-6} sein möge: und damit wäre die Konstante einer zweiten Säure bestimmbar, die eine zweite Reihe von Puffergemischen liefern würde. Ein dritter Indikator und eine dritte Säure gäben dann die dritte Reihe von Puffergemischen,

und dieses Verfahren lässt sich wiederholen, bis Puffergemische für das ganze gewünschte $[H^+]$-Gebiet bekannt sind.

Diese Methode ist aber nicht ganz einwandfrei, und zwar aus zwei Gründen. Erstens ist die Annahme nicht ohne weiteres berechtigt, dass die Aktivitätskoeffizienten der Ionen bei dem Übergang etwa von Natriumchlorid zu Natriumacetat konstant bleiben, auch wenn die Ionenstärke gleich bleibt. Bekanntlich spielen auch die Ionenarten in dieser Hinsicht eine gewisse Rolle, und es ist durchaus möglich, dass die hierdurch hervorgerufenen Unterschiede in alkoholischen Lösungen grösser sind als in Wasser. Wir haben aber bei den Messungen mit Phenolphthalein und mit Thymolblau keinen derartigen Einfluss des Überganges von *NaCl* zu *NaOH* bzw. *HCl* beobachtet und deswegen angenommen, dass die Unterschiede innerhalb der sonstigen Messfehler liegen. Der zweite Einwand ist ernster, nämlich der, dass jeder Messfehler immer auf die nächste Messung übertragen wird. Wenn man bei der Bestimmung der Konstante des ersten Indikators einen Messfehler von $\pm 0{\cdot}01$ Einheiten in p_{K_c} begeht (wie er nur in den günstigsten Fällen zu erwarten ist) und weiter bei der Bestimmung einer Säurekonstante mittels dieses Indikators einen Fehler von demselben Betrage, so ist der mögliche Fehler im Säureexponenten schon $\pm 0{\cdot}02$ Einheiten. Da etwa sieben Bestimmungen mit verschiedenen Stoffen nötig sind, um Eichsubstanzen für das ganze praktisch benutzte $[H^+]$-Gebiet zu liefern, hat man beim letzten Stoff einen möglichen Fehler von $\pm 0{\cdot}07$ Einheiten. Nun ist dieser Fehler von $0{\cdot}01$ Einheiten allein durch die optischen Messungen bedingt; bei den alkoholischen Lösungen kommen aber noch andere Faktoren dazu. Bei unseren Messungen musste im allgemeinen Wasser benutzt werden, um die Stammlösungen herzustellen, die nachher zum Ansetzen der zu untersuchenden Lösungen verwandt wurden. In den Lösungen, die 80% Alkohol enthielten, blieb nach dem Einfüllen des Alkohols nur wenig Raum übrig, um die nötigen Mengen von Säure, Natriumhydroxyd, Natriumchlorid und Indikator hineinzubringen, so dass die Stammlösungen dieser Substanzen sehr konzentriert sein mussten. Es ist dann denkbar, dass die Zähigkeit dieser konzentrierten Lösungen eventuell zu kleinen Fehlern beim Abmessen geführt hat, besonders weil die Säuren zum Teil in einem Gebiete benutzt wurden, wo die Pufferwirkung nicht sehr gut war[1]). Nun wären aber diese Fehler keineswegs systematisch, und sie können sich zum Teil aufheben, wie es dem Anschein nach bei unseren Messungen öfters vorgekommen ist. Auch haben wir durch einen (später zu besprechenden) graphischen Ausgleich eine Korrektur für die Lösungen niedrigeren Alkoholgehaltes anbringen können, und wir hoffen zeigen zu können, dass trotz obiger Einwände ein ziemlich hoher Grad der Genauigkeit erreicht worden ist.

Es wurden Messungen durchgeführt mit Lösungen, die 0, 20, 40, 60 und 80% Alkohol enthielten, und zwar immer mit den gleichen

[1]) Wir haben es vorgezogen, die Säuren in diesen ungünstigen Gebieten (wo die Säure zu etwa 90% neutralisiert wurde) zu verwenden, statt eine weitere Säure und einen weiteren Indikator dazwischenzuschalten; denn der dadurch bedingte optische Messfehler wäre wohl grösser als die Fehler, die beim Ansetzen der obengenannten Lösungen gemacht wurden. Auch ist es nicht leicht, passende einwertige Säuren für diesen Zweck zu finden.

Stammlösungen. Unsere Werte für wässerige Lösungen konnten wir mit den auf anderen Wegen gewonnenen Ergebnissen anderer Forscher vergleichen und so ein Urteil über die von uns erreichte Genauigkeit gewinnen, die dann auch für die Wasser-Alkohol-Gemische Geltung hat.

Auf den S. 263 und 264 ist eine schematische Darstellung des von uns eingeschlagenen Weges gegeben, und die Tabellen 4 bis 12 enthalten die Resultate der Messungen. Statt K_c bringen wir überall den Exponenten $p_{K_c} = -\log K_c$. In allen Lösungen wurden nur einwertige Elektrolyte verwandt; die Ionenstärke war durchweg 0·1. Die Auswahl der Indikatoren und der Säuren bot Schwierigkeiten; denn die wirkliche Lage der Konstanten ergab sich erst aus unseren eigenen Versuchen. Nur drei Säuren sind benutzt worden, nämlich Monochloressigsäure, Essigsäure und 2,4-Dichlorphenol, das sich als einzige Säure für die Bestimmungen im Neutralgebiet als geeignet erwies. Wegen seiner Schwerlöslichkeit war das Dichlorphenol in reinem Wasser nicht zu gebrauchen, jedoch wurde durch ein Extrapolationsverfahren, das weiter unten besprochen wird, seine Konstante, ebenso wie diejenige des Thymolblaus, ermittelt.

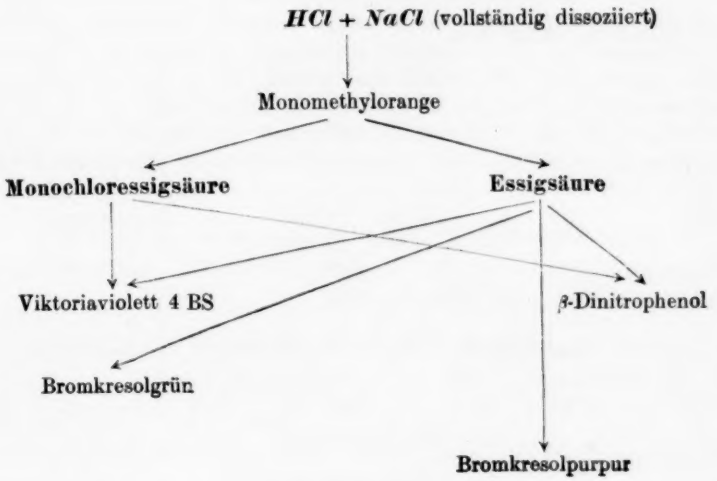
Die Messungen wurden durchweg mittels der spektralen Mischfarbencolorimetrie durchgeführt; alle Vergleichslösungen enthielten ebenfalls 0·1 norm. Elektrolyt. Mit Monomethylorange[1]) und mit Viktoriaviolett 4 BS[2]) musste in einigen Lösungen (falls $p_{K_c} < 3$ war) das rechnerische Verfahren (siehe S. 257) zur Bestimmung der Konstante angewandt werden, da in 0·1 norm. *HCl* noch nicht die reine Grenzform vorlag. Bei der Bestimmung der Säurekonstanten mit diesen Indikatoren wurde dann eine entsprechende Korrektur angebracht.

Die Lösungen wurden so angesetzt, dass die nötige Menge Säure abgemessen und bis zu einem bekannten Grade mit kohlensäurefreier Natronlauge neutralisiert wurde. Mit *NaCl* wurde dann die Ionenstärke auf 0·1 gebracht. Die Säure wurde

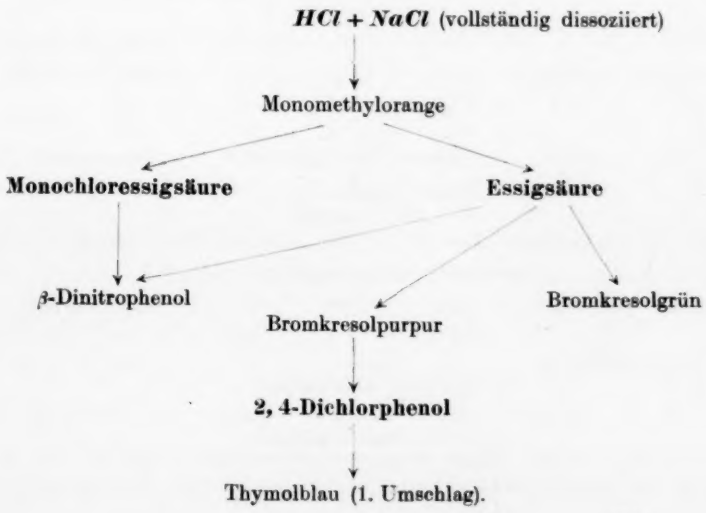
[1]) Monomethylorange wurde gewählt, weil es in alkoholischer Lösung keinen Lichteffekt zeigt. Siehe THIEL, A. und SPRINGEMANN, W., Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 112. [2]) *p*-Amidobenzol-azo-chromotropsäure (Natriumsalz); siehe SCHULZ, Farbstofftabellen (7. Aufl. 1931) I. Bd. S. 55, Nr. 103. Dieser Indikator wurde (auf Grund eines Hinweises von Dr. R. DIEHL, dem dafür bestens gedankt sei) wegen der günstigen Lage des Umschlages gewählt. Das technische Produkt (I.G. Farbenindustrie, Hoechst) wurde in Wasser aufgelöst und mit Alkohol versetzt, bis ein Niederschlag (vermutlich hauptsächlich Na_2SO_4) ausfiel. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung eingedampft und der Farbstoff in wenig Wasser aufgelöst. Eine zweite Behandlung mit Alkohol ergab eine Fällung des reinen Farbstoffes. Der Indikator ist zweiwertig, jedoch liegen die Umschläge getrennt. Nur der „saure" Umschlag von Gelbrot (sauer) nach Violett (neutral) wurde benutzt.

Schematische Darstellung der angewandten Methode. (Die Säuren, die zur Herstellung von Puffergemischen verwandt wurden, sind fett gedruckt.)

a) 0% Alkohol.



b) 20% Alkohol und c) 40% Alkohol.



d) 60% Alkohol.

HCl + NaCl (vollständig dissoziiert)

Monomethylorange → **Monochloressigsäure** → β-Dinitrophenol

Viktoriaviolett 4 BS → **Essigsäure**

β-Dinitrophenol → **Essigsäure**

Essigsäure → Bromkresolgrün

Essigsäure → Bromkresolpurpur → **2, 4-Dichlorphenol** → Thymolblau (1. Umschlag).

e) 80% Alkohol.

HCl + NaCl (vollständig dissoziiert)

Monomethylorange → **Monochloressigsäure**

Viktoriaviolett 4 BS → **Monochloressigsäure**

Monochloressigsäure → β-Dinitrophenol → **Essigsäure**

Essigsäure → Bromkresolgrün

Essigsäure → Bromkresolpurpur → **2, 4-Dichlorphenol** → Thymolblau (1. Umschlag).

niemals zu mehr als 94% neutralisiert, da oberhalb dieser Grenze die Pufferwirkung zu schlecht wird. Monochloressigsäure und Essigsäure, die noch verhältnismässig starke Säuren sind, liessen sich ohne *NaOH*-Zusatz als Puffersubstanz verwenden; dagegen musste 2,4-Dichlorphenol zu 1% neutralisiert werden, um eine genügende Pufferwirkung zu erzielen (mit Rücksicht auf das Alkali aus dem Glase). Auf eine Wiedergabe der genauen Zusammensetzung der Zwischenlösungen wird verzichtet, da aus den Konstanten zu ersehen ist, in welchem Gebiete gemessen wurde. Die Messung der Umschlagsgrade erfolgte mit mindestens zwei Spektralfiltern, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Tabellen enthalten die Mittelwerte einer Reihe von Messungen mit verschiedenen Lösungen, und die gemessenen Konstanten wurden unmittelbar für die nächsten Bestimmungen verwandt. Alle Messungen wurden mit frisch angesetzten Lösungen vorgenommen; ihr Verhalten bei längerem Stehen wurde nicht untersucht.

Tabelle 4. Monomethylorange. Puffersäure: *HCl*.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	3·14	2·85	2·31	1·87	1·61

Tabelle 5. Viktoriaviolett 4 BS. Puffersäure: *HCl*.

Alkoholgehalt	0%	60%	80%
p_{K_c}	3·67	2·88	2·77

Tabelle 6. Monochloressigsäure. Indikatoren: a) Monomethylorange, b) Viktoriaviolett 4 BS.

	Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	a) Monomethylorange	2·64	2·86	3·17	3·44	3·93[1])
	b) Viktoriaviolett 4 BS	—	—	—	3·41	3·95
	Mittelwerte	(2·64)	(2·86)	(3·17)	3·43	3·95

Tabelle 7.

β-Dinitrophenol. Puffersäure: a) $CH_2ClCOOH$, b) CH_3COOH*.

Alkoholgehalt		0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	a)	3·57	3·61	3·62	3·65	3·93
	b)	3·58	3·62	—	—	—
Mittelwerte		3·58	3·61	(3·62)	(3·65)	(3·93)

* Siehe nächste Tabelle.

Tabelle 8. Essigsäure. Indikatoren: a) Monomethylorange, b) Viktoriaviolett 4 BS, c) β-Dinitrophenol.

Alkoholgehalt		0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	a)	4·55	4·80	5·08[1])	—	—
	b)	—	—	—	5·39[2])	—
	c)	—	—	5·08	5·37	5·89
Mittelwerte		(4·55)	(4·80)	5·08	5·37	5·89

[1]) Nur ein Wert mit der freien Säure (ohne *NaOH*-Zusatz) gemessen.

[2]) Mit der freien Säure und auch mit der zu 1% neutralisierten Säure gemessen.

Tabelle 9. Bromkresolgrün. Puffersäure: CH_3COOH.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	4·60	4·88	5·16	5·38	5·73

Tabelle 10. Bromkresolpurpur. Puffersäure: CH_3COOH.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	6·06	6·33	6·65	6·95	7·32

Tabelle 11. 2,4-Dichlorphenol. Indikator: Bromkresolpurpur.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	—	7·86	8·20	8·56	8·96

Tabelle 12.

Thymolblau (1. Umschlag). Puffersäure: 2,4-Dichlorphenol.

Alkoholgehalt	0%	20%	40%	60%	80%
p_{K_c}	—	9·16	9·57	9·99	10·46

In Tabelle 13 werden die zuverlässigsten Werte (aus der Literatur entnommen) für p_{K_c} in wässerigen Lösungen (Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$) wiedergegeben. Die Übereinstimmung, die unsere Werte mit diesen zeigen, ist recht gut und bestätigt durchaus die Vermutung, dass die Messfehler sich zum Teil aufheben würden. In Fig. 4 sind die gemessenen Exponenten (p_{K_c}) als Funktion des Alkoholgehaltes der Lösungen aufgezeichnet worden. Die Kurven der Säuren und der Indikatorsäuren zeigen alle einen ähnlichen Verlauf; dagegen ist die Kurvenform der zwei Azoindikatoren[1]) anders, was wohl durch die basische Natur dieser Indikatoren zu erklären ist.

Die Kurven der Säuren verlaufen geradlinig bis etwa 50 % Alkohol, wo eine Krümmung eintritt. Nun ist es uns nicht gelungen, eine Gleichung aufzustellen, die der allgemeinen Form der Kurven entspricht; aber es schien doch, dass man die Regelmässigkeit des Verlaufes benutzen dürfte, um Korrekturen für die Werte, die in den Lösungen niedrigeren Alkoholgehaltes gemessen worden sind, einzuführen. Wir haben deshalb mit der Kurve für Monochloressigsäure

[1]) Die Kurve des Viktoriaviolett 4 BS wird in Fig. 4 nicht wiedergegeben, da die Werte für Lösungen mit 20% und 40% Alkohol unbekannt sind. Nach unseren Versuchen sind mit diesem Indikator erst in 60%igem Alkohol genaue Messungen durchzuführen (siehe die weiter unten folgende Absorptionskurven).

angefangen und die aus der Kurve entnommenen Exponenten verwandt, um die Exponenten des β-Dinitrophenols zu berechnen.

Tabelle 13. Konstanten (p_{K_c}) einiger Indikatoren und Säuren in wässeriger Lösung ($\mu = 0{\cdot}1$) (Literaturwerte).

Monomethylorange . . .	3·14[1])
β-Dinitrophenol	3·52[2]) ($\mu = 0{\cdot}15$)
Bromkresolgrün	4·62[3])
Bromkresolpurpur	6·08[3])
Thymolblau (1. Umschlag)	8·86[3])
Essigsäure	4·57[4])
Essigsäure	4·53[5])
Monochloressigsäure . . .	2·64[6])

Diese Kurve wurde dann aufgezeichnet, und aus der graphischen Darstellung wurden korrigierte Werte erhalten, die zur Berechnung der Konstante der Essigsäure dienten. Dieser graphische Ausgleich wurde für alle Säuren und Indikatorsäuren durchgeführt; die so gewonnenen Exponenten sind in Tabelle 14 verzeichnet. Wie man sieht, wird die Übereinstimmung zwischen diesen Werten und denen der Tabelle 13 jetzt ausgezeichnet.

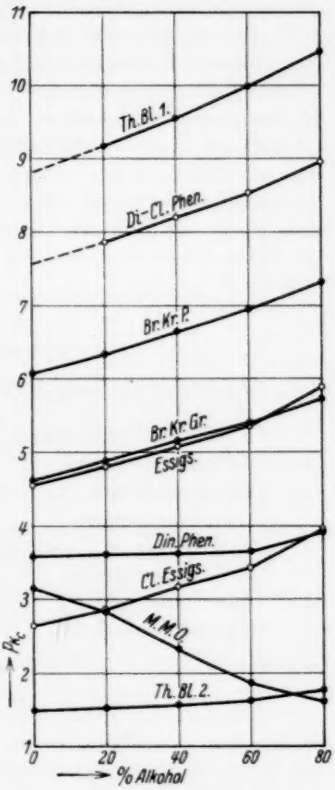


Fig. 4. Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Exponenten der untersuchten Säuren und Indikatoren von dem Alkoholgehalte der Lösung.
Th.Bl. 1: Thymolblau, 1. Umschlag. Th.Bl. 2: Thymolblau, 2. Umschlag. Di-Cl.Phen.: 2,4-Dichlorphenol. Br.Kr.P.: Bromkresolpurpur. Br.Kr.Gr.: Bromkresolgrün. Din.Phen.: β-Dinitrophenol. M.M.O.: Monomethylorange. Essigs.: Essigsäure. Cl.Essigs.: Monochloressigsäure.

[1]) Thiel, A., Dassler, A. und Wülfken, F., Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. **18** (1929) Heft 3. [2]) Thiel, A., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **66** (1931) 37. Der Wert gilt für die Ionenstärke 0·15, ist also in guter Übereinstimmung mit unserem Wert. Die sonstigen Werte, die veröffentlicht worden sind, stimmen untereinander nicht gut überein. [3]) Kolthoff, I. M., Säure-Basen-Indikatoren (Berlin: Julius Springer 1932) S. 296. [4]) Larsson, E. und Adell, B., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352. [5]) Harned, H. S. und Murphy, G., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 8. [6]) Larsson, E. und Adell, B., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 342.

Diese Korrektur ist aber nach einer empirischen Regel angebracht worden, und man muss die so erhaltenen Werte darum mit einem gewissen Vorbehalt annehmen. Jedoch ist zu bemerken, dass die Einführung der aus der graphischen Darstellung gewonnenen Werte im allgemeinen zu Exponenten für die zunächst untersuchte Säure führt, die besser auf eine Kurve passten als die direkt gewonnenen Exponenten. Nur im Falle des β-Dinitrophenols passten die Werte schlechter; aber da die Messungen mit diesem Indikator mittels blauen Lichtes ausgeführt werden mussten, ist es verständlich, dass die Genauigkeit hier geringer gewesen ist. Der nach dieser Methode erhaltene Exponent für Thymolblau in wässeriger Lösung ist nur um 0·03 Einheiten niedriger als der mit potentiometrisch gemessenen Pufferlösungen[1]) beobachtete. Demnach scheint es, dass die Einführung des graphischen Ausgleiches berechtigt ist. Bei 60%igem und 80%igem Alkohol bleiben allerdings die Werte etwas unsicher, weil der wahre Verlauf der Kurve in diesem Gebiete unbekannt ist.

Tabelle 14.

Die durch den graphischen Ausgleich gewonnenen p_{K_c}-Werte.

Lösungsmittel (% Alkohol)	0%	20%	40%	60%	80%
Thymolblau (2. Umschlag)	1·48	1·52	1·56	1·62	1·76
β-Dinitrophenol	3·60	3·61	3·62	3·66	3·93
Bromkresolgrün	4·63	4·88	5·14	5·41	5·73
Bromkresolpurpur	6·08	6·36	6·64	6·94	7·32
Thymolblau (1. Umschlag)	(8·83)*	9·19	9·56	9·96	10·46
Monochloressigsäure . . .	2·64	2·89	3·15	3·44	3·95
Essigsäure	4·57	4·82	5·08	5·37	5·89
2,4-Dichlorphenol	(7·59)*	7·89	8·19	8·54	8·96

* Durch Extrapolation gewonnen.

Es war auch nicht möglich, eine Korrektur für Monomethylorange einzuführen, da auch hier die wahre Form der Kurve nicht festgestellt werden konnte. Bekanntlich beruht der Umschlag dieses Indikators auf einer basischen Funktion, und die Konstante, die in erster Linie Geltung hat, ist

$$K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}, \qquad \text{(VIII)}$$

wo $[B^+]$ die Konzentration der Kationen und $[BOH]$ die Konzentration der ungespaltenen Base ist. Da aber die Indikatoren verwandt werden, um Wasserstoffionenkonzentrationen zu bestimmen, wird Gleichung (VIII) meistens in der Form geschrieben

$$K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[BOH] \cdot [H^+]} \qquad \text{(VIIIa)}$$

oder

$$K = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} = \frac{K_W}{K_B}, \qquad \text{(IX)}$$

[1]) Die in der Literatur angegebenen Werte für Thymolblau gelten meistens für die Boratpufferlösungen nach Clark und Lubs. In diesen Lösungen ist aber die Ionenstärke etwas niedriger als 0·1, und unser Wert dürfte wohl genauer sein, als wir hier vorläufig annehmen.

wo K_W das Ionenprodukt des Wassers ist. Diese Konstante K ist die Konstante (K_c), die in dieser Arbeit bestimmt wurde, und die aufgezeichnete Kurve der gemessenen Exponenten setzt sich zusammen aus zwei anderen, derjenigen für p_{K_B} und derjenigen für p_{K_W}. Die Kurve zeigt dann, dass bei Alkoholzusatz der Wert für K_B sich relativ mehr verändert als der für K_W, und eine Betrachtung der Kurve in Verbindung mit den gemessenen Werten für K_W (siehe weiter unten) lässt schliessen, dass die p_{K_B}-Kurve sehr steil verläuft. Weiterhin ist auch die p_{K_c}-Kurve nicht geradlinig bis 50% Alkohol, wie die der Säuren, und damit ist wohl gezeigt, dass für eine oder beide ihrer Komponenten ein Kurvenverlauf gilt, der in diesem Gebiete eine Krümmung aufweist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle Kurven dieser Art eine Krümmung aufweisen; nur ist sie in dem Falle der untersuchten Säuren so schwach, dass die gemessenen Werte sich durch eine nahezu gerade Linie darstellen lassen.

Endlich wurden noch einige Messungen durchgeführt, die zur Kenntnis der wichtigen Konstante $[H^+] \cdot [OH^-] = K_W$ (des „Ionenproduktes" des Wassers) beitragen. Für diesen Zweck wurde mittels Thymolblau die Wasserstoffionenkonzentration in verdünnten Lösungen von Natriumhydroxyd bestimmt. Da der Wert der Hydroxylionenkonzentration sich aus der Annahme der völligen Spaltung des Natriumhydroxyds ergab, wurde damit auch die Berechnung der Konstante K_W ermöglicht. Wegen der ungünstigen Lage der Konstante des Thymolblaus konnte nur in 40, 60 und 80% Alkohol gemessen werden. Tabelle 15 enthält die Ergebnisse, die, wie die früheren, für eine Ionenstärke von 0·1 Geltung haben. Die Konstante, die wir hier als K_W bezeichnen, ist natürlich ebenfalls auf Konzentrationen bezogen (K_{W_c}). Die Messtemperatur wurde konstant auf 22·5° C gehalten.

Da unser Thermostat sich für zweistufiges Messen nicht eignete, haben wir ein Verfahren angewandt, das diese Schwierigkeit beseitigte. Bei Filter 10 des Filtersatzes ($\lambda = 617$ mμ) zeigt die gelbe Grenzform des Thymolblaus eine vollkommen zu vernachlässigende Extinktion, während die blaue Grenzform eine erhebliche Absorption an dieser Stelle besitzt. Es war also nur eine einzige Vergleichslösung nötig (die alkalische Grenzform), die im Thermostaten untergebracht werden konnte, und deswegen findet sich in der Tabelle der Vermerk „einstufig gemessen". Das gleiche Verfahren lässt sich bei vielen Indikatoren anwenden, wie die Absorptionskurven zeigen.

Obgleich die Übereinstimmung der Werte so gut ist, muss man doch mit einem Fehler von etwa $\pm 0{\cdot}05$ Einheiten in p_{K_W} rechnen (und das abgesehen von den Fehlern, die von der Thymolblaukonstante stammen). Denn die Messungen mussten in einem Gebiete durchgeführt werden, wo kleine Fehler in a grössere Fehler in dem berechneten p_{K_c}-Werte verursachen, und gleichzeitig waren die Lösungen

Tabelle 15. Bestimmung der Konstante $K_W (= [H^+] \cdot [OH^-])$ oder $p_{K_W} = -\log \{[H^+] \cdot [OH^-]\}$. Temperatur 22·5° C.

a) 40% Alkohol. Indikator: Thymolblau ($p_{K_c} = 9{\cdot}56$). Vergleichslösung: 0·01 norm. $NaOH + 0{\cdot}09$ norm. $NaCl$. (Einstufig gemessen.) Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$.

Zwischenlösung	a (% Blau) für $\lambda = 617$ mμ	p_{H_c}	p_{OH_c}	p_{K_W}	
0·0006 norm. $NaOH$ + 0·0994 „ $NaCl$	94·5	10·80	3·22	14·02	$p_{K_W} = 14{\cdot}02 \pm 0{\cdot}06$

b) 60% Alkohol. Indikator: Thymolblau ($p_{K_c} = 9{\cdot}96$). Vergleichslösung: 0·01 norm. $NaOH + 0{\cdot}09$ norm. $NaCl$. (Einstufig gemessen.) Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$.

Zwischenlösung	a (% Blau) für $\lambda = 617$ mμ	p_{H_c}	p_{OH_c}	p_{K_W}	
0·001 norm. $NaOH$ + 0·099 „ $NaCl$	94·0	11·15	3·00	14·15	
0·0008 norm. $NaOH$ + 0·0992 „ $NaCl$	92·5	11·05	3·10	14·15	Mittel: $p_{K_W} = 14{\cdot}15 \pm 0{\cdot}05$
0·0006 norm. $NaOH$ + 0·0994 „ $NaCl$	90·3	10·93	3·22	14·15	

c) 80% Alkohol. Indikator: Thymolblau ($p_{K_c} = 10{\cdot}48$). Vergleichslösung: 0·01 norm. $NaOH + 0{\cdot}09$ norm. $NaCl$. (Einstufig gemessen.) Ionenstärke $\mu = 0{\cdot}1$.

Zwischenlösung	a (% Blau) für $\lambda = 617$ mμ	p_{H_c}	p_{OH_c}	p_{K_W}	
0·001 norm. $NaOH$ + 0·099 „ $NaCl$	93·0	11·60	3·00	14·60	
0·0008 norm. $NaOH$ + 0·0992 „ $NaCl$	91·0	11·48	3·10	14·58	Mittel: $p_{K_W} = 14{\cdot}60 \pm 0{\cdot}05$
0·0006 norm. $NaOH$ + 0·0994 „ $NaCl$	89·0	11·39	3·22	14·61	

gegen Kohlensäure sehr empfindlich. Aber auch wenn die Konstanten nur diesen Annäherungscharakter besitzen, zeigen sie doch, dass selbst in Lösungen, die 80% Alkohol enthalten, das Ionenprodukt des Wassers (K_{W_c}) noch überraschend wenig beeinflusst ist.

5. Die Absorptionskurven (Grenzkurven) der Indikatoren in Abhängigkeit vom Alkoholgehalte der Lösungen.

Die Fig. 5 bis 10 zeigen die Grenzkurven der untersuchten Indikatoren aus den Stoffklassen der Sulfonphthaleine, der Nitro- und der Azoindikatoren bei einem Elektrolytgehalte von durchweg 0·1 norm. in wässeriger Lösung und bei Alkoholgehalten von 60 und 80%.

Es fällt auf, dass die Lichtabsorption (Farbstärke) — im Gegensatze zu den Beobachtungen am Phenolphthalein — ausnahmslos

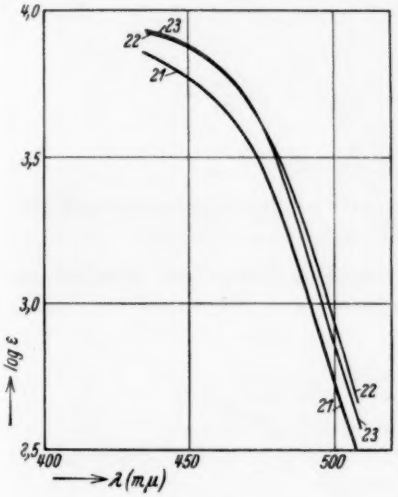


Fig. 5.

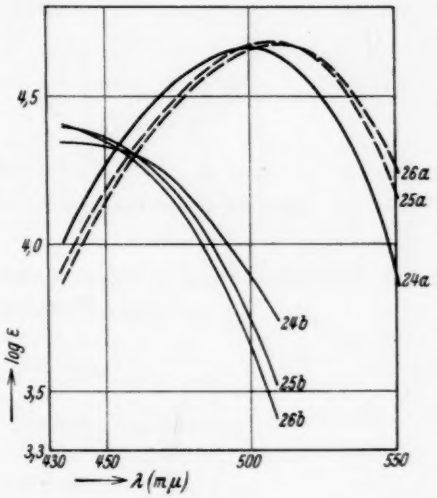


Fig. 6.

Fig. 5. β-Dinitrophenol. 21. 0% Alkohol: Gelbe Grenzkurve. 22. 60% Alkohol: Gelbe Grenzkurve. 23. 80% Alkohol: Gelbe Grenzkurve.

Fig. 6. Monomethylorange.

24a. 0% Alkohol: Obere Grenzkurve. 25a. 60% Alkohol: Obere Grenzkurve*.
24b. 0% „ Untere „ 25b. 60% „ Untere „
26a. 80% „ Obere „ *. 26b. 80% „ Untere „

* Berechnet aus unterer Grenzkurve und Isobathme in 0·1 norm. *HCl*.

zunimmt, wenn dem Wasser Alkohol beigemischt wird. Gleichzeitig beobachtet man spektrale Verschiebungen der Absorptionskurven.

Über die Ursachen dieser optischen Veränderungen lässt sich vorläufig kaum eine begründete Vermutung äussern. Jedenfalls scheinen in den vorliegenden Fällen Gleichgewichtsverschiebungen, wie sie beim Phenolphthalein angenommen werden müssen, keine (oder doch keine wesentliche) Rolle zu spielen.

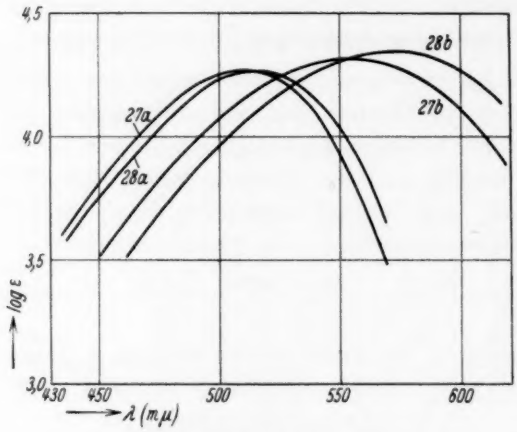


Fig. 7. Viktoriaviolett 4 BS.

27a. 0% Alkohol: Obere Grenzkurve. 28a. 80% Alkohol: Obere Grenzkurve.
27b. 0% „ Untere „ 28b. 80% „ Untere „

Die Absorptionskurven in 60%igem und in 80%igem Alkohol sind innerhalb des Messfehlers gleich.

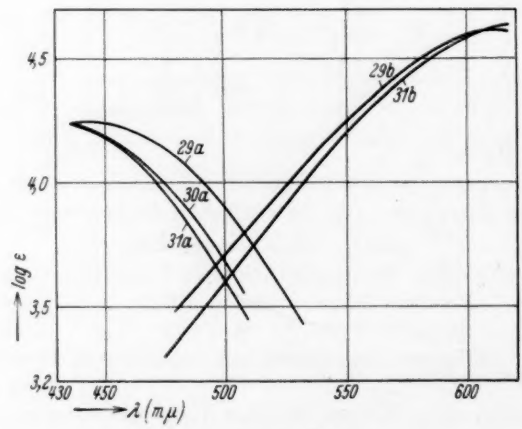


Fig. 8. Bromkresolgrün.

29a. 0% Alkohol: Obere Grenzkurve. 30a. 60% Alkohol: Obere Grenzkurve.
29b. 0% „ Untere „ 31a. 80% „ „ „
31b. 80% Alkohol: Untere Grenzkurve*.

* Die unteren Grenzkurven in 60%igem und in 80%igem Alkohol sind innerhalb des Messfehlers gleich.

Für die praktische Verwendung der Indikatoren ist von Bedeutung die Folgerung, dass zu jedem Lösungsmittelgemisch ein individuelles Isobathmenbild gehört[1]).

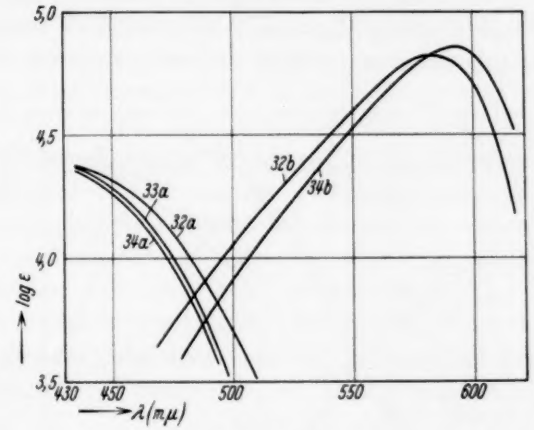


Fig. 9. Bromkresolpurpur.

32a. 0% Alkohol: Obere Grenzkurve.
32b. 0% „ Untere „
33a. 60% „ Obere „
34a. 80% „ „ „
34b. 80% „ Untere „ *

* Die unteren Grenzkurven in 60%igem und in 80%igem Alkohol sind innerhalb des Messfehlers gleich.

6. Besprechung der Ergebnisse.

Es erscheint noch verfrüht, schon jetzt eine rechnerische Verwertung unserer Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstanten und Art des Lösungsmittels zu versuchen. Die vorliegende Arbeit stellt vielmehr einen Anfang dar, der zu einer Präzisierung der Untersuchungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln führen kann. Die durch unsere Ergebnisse nahegelegte Auffassung, dass die starken Elektrolyte auch in Wasser-Alkohol-Gemischen vollständig gespalten sind, dürfte dabei von allgemeiner Bedeutung sein; denn damit werden zugleich Eichsubstanzen zugänglich, die weitere Versuche erleichtern. Die Bestimmung der „Konzentrationskonstanten" liefert ein zuverlässiges Mass der Veränderung, welche

[1]) Siehe die gleichartigen Feststellungen bei Thiel, A. und Springemann, W., Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 64.

die Dissoziation gelöster Stoffe durch eine Änderung des Lösungsmittels erfährt. Da es schon für wässerige Lösungen keine Methode gibt, die eine völlig exakte Bestimmung der „Aktivitäten" der Wasserstoffionen gestattet[1]), ist um so weniger zu erwarten, dass sich dieses Problem für nichtwässerige Lösungen in absehbarer Zeit lösen lässt. An sich ist es aber kein sehr grosser Nachteil, dass man unter diesen

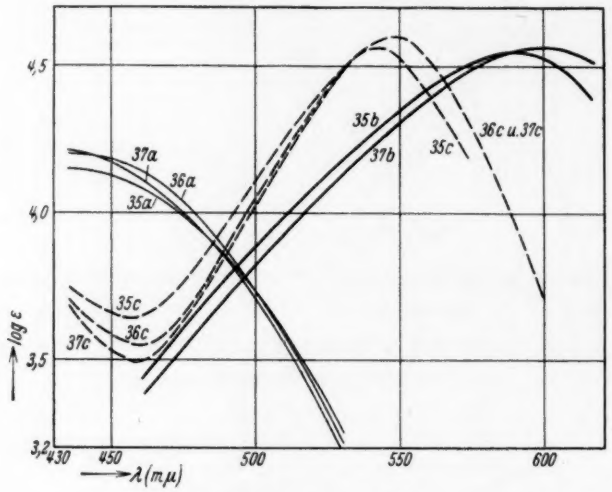


Fig. 10. Thymolblau.

35a.	0%	Alkohol:	Obere	Grenzkurve	(1.	Umschlag).	
35b.	0%	„	Untere	„	(1.	„	).
35c.	0%	„	Obere	„	(2.	„	)*.
36a.	60%	„	„	„	(1.	„	).
36c.	60%	„	„	„	(2.	„	)*.
37a.	80%	„	„	„	(1.	„	).
37b.	80%	„	Untere	„	(1.	„	)**.
37c.	80%	„	Obere	„	(2.	„	)*.

* Berechnet aus unterer Grenzkurve und Isobathme in 0·1 norm. *HCl*.

** Die unteren Grenzkurven des 1. Umschlages in 60%igem und in 80%igem Alkohol sind nahezu gleich.

Umständen gezwungen ist, mit Konzentrationen zu rechnen. Denn auch die „Konzentrationskonstante" ist ein gutes Kriterium für den Zustand, in dem sich der gelöste Stoff befindet.

[1]) Lewis, G. M. und Randall, M., Thermodynamik. Wien: Julius Springer 1927. S. 330.

Immerhin erfordert eine exakte Definition der Lösungsmittelfehler von Indikatoren die Kenntnis von Säurestufen in nicht rein wässerigen Lösungen und führt somit wieder auf das Problem von Aktivitätsmessungen in derartigen Medien. Über den Wert der sonst zuverlässigsten Methode, die diesem Zwecke dient, der Potentialmessung, ist ausserhalb des Bereiches rein wässeriger Lösungen noch immer kein abschliessendes Urteil möglich. So ist es denn auch zweifelhaft, ob z. B. die Messungen von MICHAELIS und MIZUTANI[1]), die mit Hilfe der Wasserstoffelektrode in alkoholisch-wässerigen Lösungen Säurestufen und daraus Affinitätskonstanten bestimmen wollen, Werte geliefert haben, die mit den für rein wässerige Lösungen geltenden wesensgleich sind. Bemerkenswert ist übrigens der Umstand, dass sich z. B. aus ihren Potentialmessungen in 70%igem Alkohol bei gleicher Ionenstärke Stufendifferenzen ergeben, deren Betrag genau mit dem nach unseren Erfahrungen zu erwartenden übereinstimmt. Die Tabelle 16 gibt darüber Auskunft.

Tabelle 16.

Essigsäure + Natriumacetat in 70%igem Alkohol. 19·8° C.

Nr.	Molarität der *HAc*	Molarität des *NaAc*	EK gegen die ges. Kalomelelektrode (mV)	p_H (?)
1	0·1	0·1	606·0	6·18
2	0·01	0·1	664·5	7·18
3	0·1	0·01	557·5	5·34
4	0·01	0·01	615·5	6·34

Wie man sieht, beträgt die Stufendifferenz zwischen 1 und 2 sowie zwischen 3 und 4 je 1 Einheit, wie das in Lösungen gleicher Ionenstärke und im gleichen Lösungsmittel zu erwarten ist. Ob sich freilich die angegebenen Stufenwerte selbst als gleichberechtigt in die Stufenskala der rein wässerigen Lösungen einreihen lassen, bleibt zweifelhaft (was durch das Fragezeichen in der letzten Spalte angedeutet werden soll).

Aus der vorstehend erörterten Erfahrung ergibt sich somit die Möglichkeit, auch unsere K_c-Werte in geeigneten Fällen (etwa bei Indikatoren und sonstigen Säuren mit Konstanten von nicht zu kleinem Werte gegen Salzsäurelösungen von gleicher Ionenstärke) auf dem direkteren und wohl genaueren Wege der Potentialmessung zu ermitteln.

---

[1]) MICHAELIS, L. und MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. **116** (1925) 135.

Schliesslich sei noch ein Blick auf die künftige Aufgabe geworfen, durch systematische Extrapolation auf die Ionenstärke Null die wichtige Grösse K_a (die wahre, auf Aktivitäten bezogene Affinitätskonstante) aus den experimentell vorläufig allein zugänglichen Werten von K_c herzuleiten, sowie auf die weitere, für die Praxis besonders bedeutsame Aufgabe, nicht nur für alle wichtigen Indikatoren den gesetzmässigen Zusammenhang zwischen K_c (sowie K_a) und der Ionenstärke festzulegen, sondern auch einen Weg zu finden, um — vielleicht durch eine optische Eichmethode mit Hilfe von Indikatorenpaaren — in einfacher und schneller Weise die Ionenstärke einer beliebigen Lösung experimentell zu ermitteln.

Die vorstehende Arbeit stützt sich wesentlich auch auf die Hilfsmittel, die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die systematische Indikatorenforschung zur Verfügung gestellt worden sind; wir danken daher der Notgemeinschaft aufrichtig für die damit erhaltene Förderung.

Dem Carnegie Trust for the Universities of Scotland sind wir zu grossem Danke verpflichtet für ein Forschungsstipendium, das dem einen von uns (D. Greig) die Mitarbeit an den vorstehenden Untersuchungen ermöglichte.

Der Äquivalenzpunkt in der Säure—Basen-Titration und die Elektrolytwirkung.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 19. 1. 35.)

Es werden die Gleichungen für den stöchiometrischen Äquivalenzpunkt bei Säure—Basen-Titrationen abgeleitet. Als Äquivalenzpunkt wurde derjenige angenommen, an dem die Summe der Konzentrationen der in der Lösung frei befindlichen Säure und Base ein Minimum hat. Durch entsprechende Näherungsannahmen kommt man in der angegebenen Weise zu Gleichungen, die mit den entsprechenden Näherungsannahmen für das Hydrolysegleichgewicht der Salze abgeleitet worden sind.

Die Minimumbedingung kann zur Berechnung des Äquivalenzpunktes einer Säure und Base von den starken bis zu den schwächsten Säuren und Basen angewendet werden.

Für die Lösung des Salzes einer schwachen Säure und starken Base kann die Anionenkonzentration praktisch gleich der Salzkonzentration gesetzt werden, wenn für die klassische Dissoziationskonstante gilt: $k_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$. In entsprechender Weise ist in der Lösung eines Salzes einer schwachen Base mit einer starken Säure die Kationenkonzentration gleich der Salzkonzentration zu setzen, wenn $k_{BOH} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist. Bei schwachen Säuren und schwachen Basen ist $c = [cB^+] = [cA^-]$ zu setzen, wenn $k_{BOH} \cdot k_{HA} \geqq 10^{-9}$ ist.

In der wässerigen Lösung eines Salzes sowie an dem Äquivalenzpunkt der bez. Säure und Base gilt allgemein, unabhängig von der Elektrolytkonzentration, die Beziehung:

$$[cH^+] + [cHA] = [cOH^-] + [cBOH].$$

$[cH^+]$ kann neben $[cHA]$ in der Salzlösung mit der Konzentration c praktisch vernachlässigt werden, wenn $k_{HA} \leqq 10^{-3}\, c$ und $k_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist, oder wenn allgemein $k_{HA} \leqq 10^{-3}\, [cA^-]$ ist. Entsprechendes gilt für $[cOH^-]$ im Verhältnis zu $[cBOH]$.

Auf Grund der mit der Minimumbedingung abgeleiteten Gleichungen ist zu erwarten, dass der Endpunkt der potentiometrischen Titration von dem Elektrolytgehalt der Lösung unabhängig ist, wenigstens, wenn beim Titrieren einer schwachen Säure mit einer starken Base $k_{HA}\, c > 10^{-8}$ und beim Titrieren einer schwachen Base mit einer starken Säure $k_{BOH}\, c > 10^{-8}$ ist.

Dagegen kann $[aH^+]$ des Äquivalenzpunktes durch den Elektrolytzusatz verändert werden. Nach den abgeleiteten Gleichungen ist, wenn entweder nur die Säure oder nur die Base schwach ist, die durch Elektrolyte verursachte Veränderung von $[aH^+]$ bei kleineren Konzentrationen grösser, als wenn sowohl die Säure als die Base stark sind, oder wenn sie beide schwach sind.

Nach potentiometrischen Titrationen blieb der Endpunkt der Titration von Essigsäure mit Natriumhydroxyd und von Salzsäure mit Ammoniak sowie der Titration von Essigsäure mit Ammoniak von dem Elektrolytgehalt der Lösung unabhängig.

Einleitung.

In der Säure—Basen-Titration ist bei Anwendung von Farbstoffindikatoren zur Bestimmung des Titrationsendpunktes das Titrationsresultat mehr oder minder von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängig. Es kommt hierbei neben der Wirkung der Elektrolyte auf das Indikatorgleichgewicht die Wirkung derselben auf das bez. Säure—Basen-Gleichgewicht, insbesondere auf die Wasserstoffionenaktivität an ihm in Frage. Das Zusammenwirken dieser beiden Effekte macht die Deutung des Elektrolyteffektes beim Titrieren mit Indikatoren verhältnismässig schwierig.

Im folgenden wird die Wirkung der Elektrolyte auf das Säure—Basen-Gleichgewicht beim Äquivalenzpunkt behandelt und eine theoretische Behandlung zur Deutung des Elektrolyteffektes bei der potentiometrischen Titration durchgeführt. Bei dieser kommt nur die Wirkung der Elektrolyte auf das Säure—Basen-Gleichgewicht in Frage, indem der Einfluss der Verschiebung des Indikatorgleichgewichtes auf das Titrationsresultat fortfällt.

Zur Untersuchung der Wirkung der Elektrolyte auf das Säure—Basen-Gleichgewicht sollen nach der neueren Dissoziationstheorie der Elektrolyte in den Gleichgewichtsgleichungen die Aktivitäten statt der Konzentrationen angewendet werden. Wenn man in üblicher Weise von den bez. Gleichgewichtsgleichungen ausgeht, kommt man beim Eliminieren der verschiedenen Komponenten zu ziemlich komplizierten Gleichungen, welche ohne Näherungsannahmen nicht in einfacher Weise gelöst werden können[1]). Mit ihrer Hilfe ist es deshalb schwierig, die fragliche Wirkung der Elektrolyte zu deuten.

Gleichungen, welche die Beziehungen am Äquivalenzpunkt in übersichtlicher Form darstellen, bekommt man, wenn man als Ausgangspunkt das für die Titration wesentliche Minimum der Summe der Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe annimmt, das am Äquivalenzpunkt eintritt. Diese Minimumbedingung soll im folgenden bei der Ableitung der Gleichungen als Ausgangspunkt angenommen werden.

Wegen des grossen Umfanges der Literatur werden im folgenden nur die mit dem Thema unmittelbar in Zusammenhang stehenden Arbeiten erwähnt.

[1]) Vgl. Bjerrum, Niels, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrationen. 1914. S. 12. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 333. Kolthoff, J. M., Säure—Basen-Titrationen. 1932. S. 17.

Der Äquivalenzpunkt.

Beim Titrieren von starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt ist an dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt die Konzentration der Wasserstoffionen gleich der Konzentration der Hydroxylionen. Bei schwachen Säuren und Basen ist die Beziehung der H^+- und OH^--Konzentrationen zueinander am Äquivalenzpunkt wegen der Hydrolyse verwickelter. Eine allgemeine Bezeichnung des Äquivalenzpunktes ist deshalb bei Säure—Basen-Titrationen schwieriger als bei anderen Titrationen, bei denen die Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe am Äquivalenzpunkt in einem in einfacherer Weise ausdrückbaren Verhältnis zueinander stehen. Ein allgemeines Kennzeichen für den Äquivalenzpunkt der Säure—Basen-Titration ist, dass das Wasserstoffpotential bzw. p_{aH} bei ihm durch Säure- oder Basenzusatz am stärksten verändert wird. Aber diese Erscheinung ist als von den Gleichgewichtsverhältnissen der Lösung verursacht von sekundärer Art, und sie ist deshalb nicht geeignet zum Ausgangspunkt der theoretischen Behandlung der Gleichgewichtsverhältnisse. Ausserdem stimmt dieser Titrationsendpunkt bei sehr schwachen Säuren bzw. Basen mit dem Äquivalenzpunkt nicht überein[1]).

Am Äquivalenzpunkt sollen die miteinander reagierenden Stoffe im stöchiometrischen Äquivalenzverhältnis zueinander stehen. Für die Säure—Basen-Titration ist dies der Fall in der Lösung des Salzes der fraglichen Säure und Base. Dieselben Gleichgewichtsverhältnisse sollen deshalb am Äquivalenzpunkt der Säure—Basen-Titration herrschen.

Starke Säure — Starke Base. In der wässerigen Lösung eines nichthydrolysierten Salzes einer starken Säure und starken Base gilt:

$$[cH^+] = [cOH^-], \tag{1}$$

wenn $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ die H^+- und OH^--Konzentrationen bedeuten. Denn weder die Wasserstoff- noch die Hydroxylionen des Wassers werden durch Vereinigung mit den Ionen des zugesetzten nichthydrolysierten Salzes verbraucht. Dagegen können die Aktivitäten $[aH^+]$ und $[aOH^-]$ in der Lösung des Salzes verschieden gross sein, weil die Aktivitätskoeffizienten f_H und f_{OH} in konzentrierteren Lösungen voneinander abweichen.

[1]) Eastman, loc. cit. Roller, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1.

Nach der Gleichung:

$$[aH^+][aOH^-] = f_H f_{OH}[cH^+][cOH^-] = k_w \tag{2}$$

ist in der Lösung des Salzes:

$$[cH^+] = [cOH^-] = \sqrt{\frac{k_w}{f_H f_{OH}}}. \tag{3}$$

Gemäss dieser Gleichung verändern sich die H^+- und OH^--Konzentrationen beim Elektrolytzusatz, aber sie bleiben dabei immer untereinander gleichgross.

Wie leicht zu sehen, gelten die Gleichungen (3) bei der Titration in dem Punkt, an welchem die Summe der Konzentrationen der Reaktionskomponenten, in diesem Falle wegen der vollständigen Dissoziation die Summe der Konzentrationen der H^+- und OH^--Ionen, ein Minimum hat. In dem zu behandelnden Falle hat man an diesem Punkt:

$$[cH^+] + [cOH^-] = \frac{[aH^+]}{f_H} + \frac{[aOH^+]}{f_{OH}} = \text{Minimum}. \tag{4}$$

Beim Säure- oder Basenzusatz verändert sich die Ionenstärke nicht. Deshalb ist die Veränderung von f_H und f_{OH} klein verglichen mit der gleichzeitigen Veränderung von $[aH^+]$ und $[aOH^-]$. Wenn eine Säure mit einer zweisäurigen Base oder wenn eine Base mit einer zweibasischen Säure titriert wird, verändert sich die Ionenstärke während der Titration, aber doch geringfügig verglichen mit der gleichzeitigen Veränderung von $[aH^+]$ und $[aOH^-]$. f_H und f_{OH} können in obiger Gleichung deshalb als unveränderlich angesehen werden.

Aus den Gleichungen (2) und (4) folgt deshalb für den erwählten Punkt:

$$\left.\begin{aligned} [aH^+] &= f_H[cH^+] \quad = \sqrt{k_w f_H / f_{OH}} \\ [aOH^+] &= f_{OH}[cOH^-] = \sqrt{k_w f_{OH} / f_H} \end{aligned}\right| \tag{5}$$

und aus diesen Gleichungen ergibt sich die nach obigem am Äquivalenzpunkt geltende Gleichung (3), nach welcher $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ am Äquivalenzpunkt miteinander gleichgross sind. $[aH^+]$ und $[aOH^-]$ sind in den verdünnteren Lösungen am Äquivalenzpunkt gleichgross, während sie in konzentrierten Lösungen im allgemeinen ungleichgross sind.

Schwache Säure — Starke Base. Wenn zu einer Lösung einer schwachen Säure eine starke Base, z. B. Natriumhydroxyd zugefügt wird, kommt die Säure sowohl in undissoziiertem als in dissoziiertem Zustande vor, während die Base wieder als vollständig disso-

ziiert angenommen werden darf. Die Minimumgleichung lautet in diesem Falle:

$$[cOH^-]+[cH^+]+[cHA]=\frac{[aOH^-]}{f_{OH}}+\frac{[aH^+]}{f_H}+\frac{[aHA]}{f_{HA}}=\text{Minimum}. \quad (6)$$

Gemäss der Reaktionsgleichung der Hydrolyse:

$$A^- + HA \rightleftarrows HA + OH^- \quad (7)$$

gilt:

$$\frac{[aHA][aOH^-]}{[aA^-]}=\frac{k_w}{k_{HA}}, \quad (8)$$

wenn k_{HA} die thermodynamische Dissoziationskonstante der Säure ist.

Wenigstens in der Nähe des Äquivalenzpunktes ist die Veränderung von f_{OH}, f_H und f_{HA} klein im Verhältnis zu der Veränderung von $[aOH^-]$, $[aH^+]$ und $[aHA]$. Wenn ausserdem berücksichtigt wird, dass bei mittelstarken Säuren $[aA^-]$ am Äquivalenzpunkt gross in Vergleich zu $[aOH^-]$ ist und für schwächere Säuren die Veränderung von $[aA^-]$ beim Basen- oder Säurezusatz am Äquivalenzpunkt um so kleiner im Vergleich zu der gleichzeitigen Veränderung von $[aOH^-]$ ist, je schwächer die Säure ist (vgl. S. 288), so wird nach (2), (6) und (8) erhalten:

$$\left.\begin{aligned}[aOH^-]&=f_{OH}[cOH^-]=\sqrt{\frac{f_{OH}}{f_H f_{HA}}\cdot\frac{k_w}{k_{HA}}\left(f_{HA}k_{HA}+f_H f_A[cA^-]\right)}\\ [aHA]&=f_{HA}[cHA]\ =\sqrt{\frac{f_H f_{HA}}{f_{OH}}\cdot\frac{k_w}{k_{HA}}\left(\frac{f_A^2[cA^-]^2}{f_{HA}k_{HA}+f_H f_A[cA^-]}\right)}\end{aligned}\right| \quad (9)$$

Wenn die Dissoziationskonstante der Säure klein im Vergleich zu der Salzkonzentration am Äquivalenzpunkt ist, in welchem Falle:

$$f_{HA}k_{HA} \ll f_H f_A[cA^-], \quad (10)$$

so geht (9) über in:

$$\left.\begin{aligned}[aOH^-]&=f_{OH}[cOH^-]=\sqrt{\frac{f_{OH}f_A}{f_{HA}}\cdot\frac{k_w}{k_{HA}}[cA^-]}\\ [aHA]&=f_{HA}[cHA]\ =\sqrt{\frac{f_{HA}f_A}{f_{OH}}\cdot\frac{k_w}{k_{HA}}[cA^-]}\end{aligned}\right| \quad (9')$$

Nach diesen Gleichungen gilt am Äquivalenzpunkt:

$$[cOH^-]=[cHA]=\sqrt{\frac{f_A}{f_{OH}f_{HA}}\cdot\frac{k_w}{k_{HA}}\cdot[cA^-]}, \quad (11)$$

welche Beziehung mit der Voraussetzung (10) besteht.

Wenn $[cA^-]$ gleich der Salzkonzentration gesetzt wird, stimmen die Gleichungen (11) mit den unter den entsprechenden vereinfachenden Annahmen hergeleiteten Gleichungen überein, die das Hydrolysegleichgewicht des Salzes einer schwachen Säure und starken Base

darstellen. Zu den Gleichungen (9′) und (11) kommt man auch direkt aus den Gleichungen (6) und (8), wenn vorausgesetzt wird, dass am Äquivalenzpunkt $[cH^+]$ neben $[cHA]$ vernachlässigt werden darf.

Aus den Gleichungen (9) und (2) ergibt sich die für den Äquivalenzpunkt des vorliegenden Falles allgemein geltende Beziehung:

$$[cOH^-] = [cH^+] + [cHA], \tag{12}$$

welche unabhängig von dem Elektrolytzusatz gilt. Die Aktivitäten von OH^-, H^+ und HA sowie die Konzentrationen derselben verändern sich mit dem Elektrolytzusatz.

Beim Vergleichen der Gleichungen (9′) mit den Gleichungen (5) ist zu schliessen, dass am Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure und starken Base $[aOH^+]$ bzw. $[aH^+]$ bei kleineren Konzentrationen mehr von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängig sind als am Äquivalenzpunkt einer starken Säure und starken Base. Denn f_H und f_{HA} der Gleichungen (9′) verändern sich beim Elektrolytzusatz in höherem Grade voneinander abweichend als f_H und f_{OH} der Gleichungen (5), weil OH^- und HA von verschiedenem Ladungstypus sind (vgl. S. 293).

Starke Säure — Schwache Base. Dieser Fall ist in ganz entsprechender Weise zu behandeln wie der vorige. Die Minimumgleichung lautet:

$$[cH^+] + [cOH^-] + [cBOH] = \frac{[aH^+]}{f_H} + \frac{[aOH^-]}{f_{OH}} + \frac{[aBOH]}{f_{BOH}} = \text{Minimum}. \tag{13}$$

Mit den oben dargelegten Voraussetzungen, angepasst für diesen Fall, wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned} [aH^+] &= \sqrt{\frac{f_H}{f_{OH} f_{BOH}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH}} (f_{OH} f_B [cB^+] + f_{BOH} k_{BOH})} \\ [aBOH] &= \sqrt{\frac{f_{OH} f_{BOH}}{f_H} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH}} \left(\frac{f_B^2 \cdot [cB^+]^2}{f_{OH} f_B [cB^+] + f_{BOH} k_{BOH}} \right)} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Mit der Voraussetzung, dass:

$$f_{BOH} k_{BOH} \ll f_{OH} f_B [cB^+] \tag{15}$$

ist, ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} [aH^+] &= \sqrt{\frac{f_H f_B}{f_{BOH}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH}} \cdot [cB^+]} \\ [aBOH] &= \sqrt{\frac{f_{BOH} f_B}{f_H} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH}} \cdot [cB^+]} \end{aligned}\right\} \tag{14′}$$

und aus diesen Gleichungen:

$$[cH^+] = [cBOH] = \sqrt{\frac{f_B}{f_H f_{BOH}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH}} [cB^+]}. \tag{16}$$

Nach den Gleichungen (14) gilt allgemein:

$$[cH^-] = [cBOH] + [cOH^-], \tag{17}$$

wenn $[cOH^-]$ neben $[cBOH]$ berücksichtigt werden soll. Die Beziehung (17) bleibt am Äquivalenzpunkt bestehen, unabhängig vom Elektrolytzusatz.

Wie es für schwache Säuren und starke Basen der Fall war, ist auch bei schwachen Basen und starken Säuren nach den Gleichungen (14′) die durch Elektrolytzusatz verursachte Veränderung von $[aH^+]$ in kleineren Konzentrationen am Äquivalenzpunkt verhältnismässig grösser als bei starken Säuren und Basen.

Schwache Säure — Schwache Base. Die Gleichgewichtsbeziehungen am Äquivalenzpunkt sind auch für diesen allgemeinsten Fall mit der angewendeten Minimumbedingung leicht abzuleiten. Die diesbezügliche Minimumbedingung lautet:

$$[cBOH] + [cOH^-] + [cHA] + [cH^+] = \text{Minimum}. \tag{18}$$

Bevor diese Gleichung allgemein gelöst wird, soll wieder der einfachere Fall mit mittelstarken und schwachen Säuren und Basen behandelt werden, bei denen $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ neben $[cHA]$ und $[cBOH]$ vernachlässigt werden dürfen. Es wird wieder vorausgesetzt, dass die Aktivitätskoeffizienten im Verhältnis zu den Aktivitäten während der Titration am Äquivalenzpunkt als konstant angenommen werden dürfen. Weiter soll vorausgesetzt werden, dass $[cB^+]$ und $[cA^-]$ im Verhältnis zu $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ gross sind oder, dass die Veränderung von $[cB^+]$ und $[cA^-]$ beim Säure- und Basenzusatz am Äquivalenzpunkt klein im Verhältnis zu der gleichzeitigen Veränderung von $[cH^+]$ bzw. $[cOH^-]$ ist. Nach der Gleichung (18) und nach den Gleichungen:

$$\frac{f_B \cdot f_{OH}}{f_{BOH}} \cdot \frac{[cB^+][cOH^-]}{[cBOH]} = k_{BOH} \tag{19}$$

und

$$\frac{f_H f_A}{f_{HA}} \cdot \frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} = k_{HA} \tag{20}$$

wird dann für den Äquivalenzpunkt erhalten:

$$\left.\begin{aligned} [aBOH] &= \sqrt{\frac{f_{BOH}}{f_{HA}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH} \cdot k_{HA}} \cdot f_B f_A [cB^+][cA^-]} \\ [aHA] &= \sqrt{\frac{f_{HA}}{f_{BOH}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH} \cdot k_{HA}} \cdot f_B f_A [cB^+][cA^-]} \end{aligned}\right| \tag{21}$$

und daraus:

$$[cBOH] = [cHA] = \sqrt{\frac{f_B f_A}{f_{BOH} f_{HA}} \cdot \frac{k_w}{k_{BOH} k_{HA}} \cdot [cB^+][cA^-]}. \tag{22}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen (19) und (20) bekommt man:

$$\left.\begin{aligned}[a\,H^+] &= \sqrt{\frac{k_w\,k_{HA}}{k_{BOH}}\cdot\frac{f_{HA}}{f_{BOH}}\cdot\frac{f_B}{f_A}\cdot\frac{[c\,B^+]}{[c\,A^-]}}\\ [a\,OH^-] &= \sqrt{\frac{k_w\,k_{BOH}}{k_{HA}}\cdot\frac{f_{BOH}}{f_{HA}}\cdot\frac{f_A}{f_B}\cdot\frac{[c\,A^-]}{[c\,B^+]}}\end{aligned}\right\}\quad . \tag{23}$$

Weil am Äquivalenzpunkt unter der gemachten Voraussetzung gilt:

$$[c\,B^+] = [c\,A^-] = c, \tag{24}$$

geht (22) über in:

$$[c\,BOH] = [c\,HA] = c\sqrt{\frac{f_B\,f_A}{f_{BOH}\,f_{HA}}\cdot\frac{k_w}{k_{BOH}\,k_{HA}}} \tag{22'}$$

und statt (23) wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned}[a\,H^+] &= \sqrt{\frac{k_w\,k_{HA}}{k_{BOH}}\cdot\frac{f_{HA}}{f_{BOH}}\cdot\frac{f_B}{f_A}}\\ [a\,OH^-] &= \sqrt{\frac{k_w\,k_{BOH}}{k_{AH}}\cdot\frac{f_{BOH}}{f_{HA}}\cdot\frac{f_A}{f_B}}\end{aligned}\right\}\quad . \tag{23'}$$

Die Gleichungen (22′) und (23′) stimmen mit den Gleichungen überein, die mit den entsprechenden Näherungsannahmen für das Hydrolysegleichgewicht des Salzes einer schwachen Säure und Base herzuleiten sind[1]).

Nach den Gleichungen (23′) sind $[a\,H^+]$ und $[a\,OH^-]$ bei den Salzen von schwachen Säuren und schwachen Basen weniger von der Elektrolytkonzentration abhängig, als es für Salze von schwachen Säuren mit starken Basen bzw. für Salze von schwachen Basen mit starken Säuren nach den Gleichungen (9′) und (14′) der Fall ist.

$[c\,H^+]$ und $[c\,OH^-]$ sind im allgemeinen nicht gleichgross. Wenn Säure und Base ungefähr gleichstark sind, sind sie von der Grössenordnung 10^{-7}. Gleichgross sind $[c\,H^+]$ und $[c\,OH^-]$, wenn die im folgenden mit einem Strich bezeichneten klassischen Dissoziationskonstanten:

$$\frac{[c\,B^+]\,[c\,OH^-]}{[c\,BOH]} = \bar{k}_{BOH} \tag{25}$$

und

$$\frac{[c\,H^+]\,[c\,A^-]}{[c\,HA]} = \bar{k}_{HA} \tag{26}$$

in der bez. Konzentration denselben Wert haben.

Bei stärkeren Basen und Säuren können $[c\,H^+]$ und $[c\,OH^-]$ neben $[c\,HA]$ und $[c\,BOH]$ nicht vernachlässigt werden. Ihre Berücksichtigung erschwert nicht in nennenswertem Grade die Entwicklung

[1]) Vgl. KOLTHOFF, loc. cit., S. 19.

der Gleichgewichtsbeziehungen aus (18). Die Voraussetzungen (S. 283) zur Berechnung des Minimumpunktes sind erfüllt. Mit Hilfe der Gleichungen (2), (19) und (20) wird aus (18) erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
[aH^+] &= \sqrt{\frac{f_{HA} f_B}{f_{BOH} f_A} \cdot k_w \frac{[cB^+]}{k_{BOH}} \cdot \frac{k_{HA}}{[cA^-]} \cdot \frac{1+B}{1+S}} \\
[aHA] &= \sqrt{\frac{f_{HA} f_B f_A}{f_{BOH}} k_w \frac{[cB^+]}{k_{BOH}} \cdot \frac{[cA^-]}{k_{HA}} \cdot \frac{1+B}{1+S}} \\
[aOH^-] &= \sqrt{\frac{f_{BOH} f_A}{f_{HA} f_B} \cdot k_w \frac{k_{BOH}}{[cB^+]} \cdot \frac{[cA^-]}{k_{HA}} \cdot \frac{1+S}{1+B}} \\
[aBOH] &= \sqrt{\frac{f_{BOH} f_B f_A}{f_{HA}} k_w \frac{[cB^+]}{k_{BOH}} \cdot \frac{[cA^-]}{k_{HA}} \cdot \frac{1+S}{1+B}},
\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

mit den Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned}
B &= \frac{f_{BOH}}{f_{OH} f_B} \cdot \frac{k_{BOH}}{[cB^+]} = \frac{\bar{k}_{BOH}}{[cB^+]} \\
S &= \frac{f_{HA}}{f_H f_A} \cdot \frac{k_{HA}}{[cA^-]} = \frac{\bar{k}_{HA}}{[cA^-]}.
\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Wenn B und S neben 1 zu vernachlässigen sind, gehen die Gleichungen (27) in (21) und (23) über.

Aus den Gleichungen (27) ergibt sich die von dem Elektrolytgehalt unabhängige Beziehung:

$$[cBOH] + [cOH^-] = [cHA] + [cH^+], \quad (29)$$

eine Beziehung, die am Äquivalenzpunkt der Säuren und Basen allgemein besteht.

Die Gleichungen (27) enthalten alle die vorher behandelten Fälle: Aus ihnen ergeben sich die Gleichungen (5), wenn sowohl k_{BOH} als k_{HA} gleich unendlich gesetzt werden. Zu den Gleichungen (9) kommt man, wenn $k_{BOH} = \infty$, und zu den Gleichungen (14), wenn $k_{HA} = \infty$ gesetzt wird.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen und der Gültigkeitsbereich der Minimumbedingung bei Berechnung des Äquivalenzpunktes.

Nach dem vorhergesagten stellen die für den Äquivalenzpunkt der Säure—Basen-Titration abgeleiteten Gleichungen auch die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Hydrolyse der Salze dar. Wenn die Aktivitätskoeffizienten in den Gleichungen fortgelassen werden, kommt man zu Gleichungen, in denen statt der thermodynamischen Dissoziationskonstanten die klassischen, mit der Elektrolytkonzentration veränderlichen Dissoziationskonstanten anzuwenden sind. Wenn diese mit einem Strich bezeichnet werden, wird die OH^--

Konzentration am Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure und starken Base durch:

$$[cOH^-] = \sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{HA}}\,(\bar{k}_{HA} + [cA^-])} \qquad (9'')$$

dargestellt. An der Stelle von $[cA^-]$ kann die Salzkonzentration c geschrieben werden, wenn die Hydrolyse klein ist, und man bekommt so die Hydrolyse der Salze von stärkeren Säuren darstellende Gleichung[1]).

Bei schwachen Säuren kann man sich der Beziehung (11) bedienen. Nach dieser lautet mit Berücksichtigung der Gleichung:

$$[cA^-] = c - [cHA] = c - [cOH^-], \qquad (30)$$

die Gleichung des Hydrolysegleichgewichtes (8):

$$\frac{[cOH^-]^2}{c - [cOH]} = \frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{HA}}, \qquad (8')$$

aus welcher sich ergibt:

$$[cOH^-] = \sqrt{c\,\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{HA}} + \frac{1}{4}\,\frac{\bar{k}_w^2}{\bar{k}_{HA}^2}} - \frac{1}{2}\,\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{HA}}. \qquad (31)$$

Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist, dass $[cH^+]$ neben $[cHA]$ vernachlässigt werden darf. In der Dissoziationsgleichung:

$$\frac{[cH^+]}{[cHA]} = \frac{\bar{k}_{HA}}{[c\,A^-]} \qquad (32)$$

kann am Äquivalenzpunkt c statt $[cA^-]$ geschrieben werden, wenn $\bar{k}_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist (vgl. Tabelle 1). Deshalb ist $[cH^+] = 10^{-3}\,[cHA]$, wenn $\bar{k}_{HA} \cdot c = 10^{-3}\,c$ ist. Wenn $\bar{k}_{HA} \leqq 10^{-3}\,c$ ist, ist demnach die Gleichung (31) praktisch gültig. An der Grenze stimmt der mit (31) zu erhaltende Wert von $[cOH^-]$ innerhalb $1^0/_{00}$ mit dem Wert, der nach (9'') zu erhalten ist, überein. Die Übereinstimmung ist um so besser, je kleiner $\bar{k}_{HA}$ ist.

Man kann nun mit Hilfe der Gleichung (31), die nur auf der Hydrolysegleichung und auf der bei schwachen Säuren allgemein geltenden (11) beruht, die Gültigkeit der Gleichung (9'') und hierdurch das Bestehen der zur Ableitung der Gleichungen (9) gemachten Voraussetzungen bei kleinen Werten von $\bar{k}_{HA}$ prüfen. Beim Rechnen mit (9'') können für $[cA^-]$ die mit (30) und (31) zu erhaltenden Werte verwandt werden. Wenn die Gleichungen in ihrer ursprünglichen, genauen Form angewendet werden, ergibt es sich, dass bis $\bar{k}_{HA} \cdot c = 10^{-16}$ die Übereinstimmung vollständig ist. Für kleinere Werte von $\bar{k}_{HA} \cdot c$ kann man sich der aus (31) sich ergebenden Reihenentwicklung:

[1]) Vgl. Bjerrum, loc. cit., S. 11.

$$[cOH^-] = c\left(1 - \frac{\bar{k}_{HA}\,c}{\bar{k}_w} + 2\,\frac{\bar{k}_{HA}^2\,c^2}{\bar{k}_w^2} - 5\,\frac{\bar{k}_{HA}^3}{\bar{k}_w^3}\,c^3 + - \ldots\right) \qquad (31')$$

bedienen. Diese Reihe konvergiert um so schneller, je kleiner $k_{HA}c$ im Verhältnis zu k_w ist.

Es ist zu bemerken, dass bei Konzentrationen, in denen c von der Grössenordnung 10^{-7} ist, die Gleichungen (31) und (31′) nicht angewendet werden dürfen. Denn in diesem Fall darf $[cHA]$ nicht mehr gleich $[cOH^-]$ gesetzt werden, was die Voraussetzung für die Gültigkeit der genannten Gleichungen war. Aus (30) und (31′) wird erhalten:

$$[cA^-] = \frac{\bar{k}_{HA}}{\bar{k}_w}\,c^2 - 2\,\frac{\bar{k}_{HA}^2}{\bar{k}_w^2}\,c^3 + 5\,\frac{\bar{k}_{HA}^3}{\bar{k}_w^3}\,c^4 - + \ldots \qquad (30')$$

und durch Einsetzen dieses Ausdruckes in (9″):

$$[cOH^-] = \sqrt{\bar{k}_w + c^2 - 2\,\frac{\bar{k}_{HA}}{\bar{k}_w}\cdot c^3 + 5\,\frac{\bar{k}_{HA}^2}{\bar{k}_w^2}\,c^4 - + \ldots} \qquad (9''')$$

Die Werte $[cOH^-]$ der Gleichungen (31′) und (9‴) stimmen miteinander bis zu den schwächsten Säuren praktisch überein, wenn $c \geqq 30\sqrt{k_w}$ ist. Bei kleineren Konzentrationen ist die für die Gültigkeit der Gleichungen (31) erforderliche Voraussetzung (11) nicht erfüllt. Weil die Gleichungen (9) auch von dieser Bedingung frei sind, ist zu behaupten, dass sie unabhängig von der Konzentration von den starken bis zu den schwächsten Säuren gelten. Eine genauere Prüfung darf an dieser Stelle entfallen, weil in den beim Titrieren vorkommenden Lösungen die fragliche Bedingung erfüllt ist. Bei unendlicher Verdünnung wird mit den Gleichungen (9) der richtige Wert 10^{-7} erhalten.

In der Tabelle 1 sind die mit Hilfe der Gleichungen (30) und (31) zu berechnenden Werte von p_{cOH}, p_{cA} sowie $[cA^-]$ in Prozenten von c

Tabelle 1.

$p_{(k_{HA}c)}$	$p_{c\,OH}$	$p_{c\,A}$	$\frac{[cA^-]}{c} \cdot 100$
8	4	1·000	99·95
9	3·501	1·001	99·68
10	3·002	1·004	99·00
11	2·507	1·009	97·89
12	2·022	1·043	90·49
13	1·568	1·137	73·00
14	1·209	1·418	38·20
15	1·038	2·071	8·50
16	1·004	3·008	0·98
17	1·000	4·000	0·10
18	1·000	5·000	0·01

für verschiedene kleine Werte von $k_{HA} \cdot c$ angegeben, bei denen $[cA^-]$ nicht mehr gleich c gesetzt werden darf. Die Werte p_{cOH} und p_{cA} beziehen sich auf $c = 0{\cdot}1$, während $[cA^-]:c$ unabhängig von c durch das Produkt $k_{HA}c$ vollständig bestimmt wird. Beim Rechnen ist k_w gleich 10^{-14} gesetzt worden.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass c statt $[cA^-]$ geschrieben werden kann, wenn $k_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist.

Bei $k_{HA} \cdot c = 10^{-16}$ ist nach der Tabelle $[cA^-]$ schon klein im Verhältnis zu $[cOH^-]$. Dass die Berechnung des Minimumpunktes der Gleichung (6) dennoch gelingt mit $[aOH^-]$ als einziger Variabeln, wird dadurch erklärlich, dass bei den schwächsten Säuren beim Zusatz einer starken Base die $[OH^-]$-Konzentration sich in viel höherem Masse am Äquivalenzpunkt verändert als die A^--Konzentration.

Die früher besprochenen Voraussetzungen (S. 281) für die Berechnung des Äquivalenzpunktes aus der Minimumbedingung (6) sind demnach erfüllt und die auf Grund der mit der fraglichen Minimumbedingung abgeleiteten Gleichungen zu machenden Schlussfolgerungen bestehen von den starken bis zu den schwächsten Säuren.

Um die potentiometrisch zu erhaltende H^+- bzw. OH^--Aktivität durch Rechnung zu erhalten, müssen die bez. Aktivitätskoeffizienten bekannt sein. Zur Berechnung der Aktivitätswerte können die Gleichungen (9) angewendet werden, wobei die Aktivitätskoeffizienten z. B. mit Hilfe der Theorie von DEBYE und HÜCKEL zu berechnen sind.

Einen Näherungswert für $[aOH^-]$ bekommt man, wenn f_H gleich f_{OH} gesetzt wird, mit Hilfe der Gleichung:

$$[aOH] \sim \sqrt{\frac{k_w}{k_{HA}} \left(k_{HA} + [cA]\right)}, \qquad (9'''')$$

in der k_w die thermodynamische Dissoziationskonstante des Wassers ist.

Wenn bezeichnet wird:

$$\frac{[aH^+][cA^-]}{[cHA]} = k_{HA}, \qquad (32')$$

welche Dissoziationskonstante in dem bez. Puffergemisch potentiometrisch direkt messbar ist, erhält man aus der Gleichung (31):

$$[aOH] = \sqrt{c \frac{k_w}{k_{HA}} \cdot f_{OH} + \frac{1}{4} \frac{k_w^2}{k_{HA}^2}} - \frac{1}{2} \frac{k_w}{k_{HA}}, \qquad (31'')$$

in welcher Gleichung nur f_{OH} nach der Theorie zu berechnen ist. Für das Berechnen nach dieser Gleichung genügen im allgemeinen Näherungswerte für f_{OH} und k_{HA}.

Für schwache Basen und starke Säuren ist die Behandlung ganz analog zum vorigen mit den gleichen Grenzbedingungen für die Gleichungen. Es mögen deshalb nur die bez. Gleichungen angegeben werden.

Bei stärkeren Basen eignen sich zur Berechnung der Werte die Gleichungen:

$$[cH^+] = \sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}}\,(\bar{k}_{BOH} + c)} \tag{14''}$$

und

$$[aH^+] \sim \sqrt{\frac{k_w}{k_{BOH}}\,(\bar{k}_{BOH} + c)}, \tag{14'''}$$

während bei schwächeren Basen die Gleichungen:

$$[cH^+] = \sqrt{c\,\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}} + \frac{1}{4}\,\frac{\bar{k}_w^2}{\bar{k}_{BOH}^2}} - \frac{1}{2}\,\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}} \tag{33}$$

und

$$[aH^+] = \sqrt{c\,\frac{k_w}{k_{BOH}}\cdot f_H + \frac{1}{4}\,\frac{k_w^2}{k_{BOH}^2}} - \frac{1}{2}\,\frac{k_w}{\bar{k}_{BOH}} \tag{33'}$$

anzuwenden sind. In der zuletztgenannten Gleichung ist:

$$\frac{[cB^+]\,[aOH^-]}{[cBOH]} = \bar{\bar{k}}_{BOH}. \tag{34}$$

Der gemeinsame Bereich für die Anwendbarkeit sowohl der Gleichungen (14″) und (14‴) als (33) und (33′) ist, dem Fall der schwachen Säuren und starken Basen entsprechend, der Bereich, in dem sowohl $k_{BOH} \leqq 10^{-3}\,c$ als $\bar{k}_{BOH}\,c \geqq 10^{-8}$ ist.

Für Salze von schwachen Säuren mit schwachen Basen ist:

$$c = [cB^+] + [cBOH] = [cA^-] + [cHA], \tag{35}$$

in welchen Gleichungen c die Salzkonzentration ist, wenn keine Hydrolyse stattfinden würde.

Zur Berechnung der Konzentrationen am Äquivalenzpunkt können allgemein von starken bis zu mittelstarken Säuren und Basen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
[cH^+] &= \sqrt{\frac{\bar{k}_w\,\bar{k}_{HA}}{\bar{k}_{BOH}}\cdot\frac{1+\bar{k}_{BOH}/c}{1+\bar{k}_{HA}/c}} \\
[cBOH] &= c\sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}\cdot\frac{1+\bar{k}_{HA}/c}{1+k_{BOH}/c}} \\
[cHA] &= c\sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}\cdot\frac{1+\bar{k}_{BOH}/c}{1+\bar{k}_{HA}/c}}
\end{aligned}\right\} \tag{27'}$$

angewendet werden.

$[cH^+]$ und $[cOH^-]$ können neben $[cHA]$ und $[cBOH]$ vernachlässigt werden, wenn $\bar{k}_{HA} \leqq 10^{-3}\,[cA^-]$ und $\bar{k}_{BOH} \leqq 10^{-3}\,[cB^+]$

Dann sind gemäss der Gleichung (29) $[cBOH]$ und $[cHA]$ gleichgross. Nach der Gleichung (35) sind deshalb auch in der Lösung der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen $[cB^+]$ und $[cA^-]$ gleich gross zu setzen, wenn $[cB^+]$ und $[cA^-]$ in Vergleich zu $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ gross sind. Exakt gleich gross sind $[cB^+]$ und $[cA^-]$ unabhängig von der Verdünnung, wenn $k_{HA} = k_{BOH}$, weil dann $[cH^+] = [cOH^-]$ ist.

Die Hydrolysengleichung lautet mit obiger Voraussetzung:

$$\frac{[cBOH]^2}{(c-[cBOH])^2} = \frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}. \tag{36}$$

Aus dieser ergibt sich:

$$[cBOH] = [cHA] = c \sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}} \Big/ 1 + \sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}} \tag{37}$$

und

$$[cB^+] = [cA^-] = c \Big/ 1 + \sqrt{\frac{\bar{k}_w}{\bar{k}_{BOH}\,\bar{k}_{HA}}}. \tag{38}$$

In der Tabelle 2 sind die Werte $[cB^+]$ und $[cA^-]$ im Verhältnis zu der totalen Salzkonzentration angegeben für solche Werte von $k_{BOH} \cdot k_{HA}$, bei denen $[cB^+]$ und $[cA^-]$ kleiner als die Salzkonzentration sind. Die Werte $[cBOH]$ bzw. $[cHA]$ sind gleich $c-[cB^+] = c-[cA^-]$.

Tabelle 2.

$p_{(\bar{k}_{BOH}\bar{k}_{HA})}$	10	12	14	16	18	20
$[cB^+]=[cA^-]$	$c/1{\cdot}01$	$c/1{\cdot}1$	$c/2$	$c/11$	$c/101$	$c/1001$
$[cB^+]/c \cdot 100$	99·0	90·9	50	9·09	0·99	0·00

Nach der Tabelle kann c statt $[cB^+]$ und $[cA^-]$ geschrieben werden, wenn $k_{BOH}\bar{k}_{HA} \geqq 10^{-9}$ ist. Die Gleichungen (27) gelten von den starken bis zu den schwächsten Säuren und Basen. Denn man erhält mit ihnen Werte, welche mit den nach (37) erhaltbaren übereinstimmen.

Die obige Behandlung des Gültigkeitsbereiches der Gleichungen gestattet nicht die Berechtigung der Annahme zu prüfen, dass die Aktivitätskoeffizienten bei Berechnung des Minimumpunktes als konstant anzusehen sind. Inwieweit diese Annahme berechtigt ist, soll durch Messungen geprüft werden.

Die Elektrolytwirkung am Endpunkt der potentiometrischen Titration.

In der potentiometrischen Säure—Basen-Titration wird als Titrationsendpunkt derjenige angenommen, an welchem der Wasserstoffpotentialsprung beim Säure- oder Basenzusatz am grössten ist.

An derselben Stelle ist die Veränderung von p_{aH} und, wie auf Grund der verhältnismässig kleinen Veränderung der Aktivitätskoeffizienten am Endpunkt der Titration zu folgern ist, auch die Veränderung von p_{cH} beim Säure- oder Basenzusatz am grössten.

Wenn keine sekundären Einflüsse wirken, findet wegen der Gleichgewichtsgleichung der Wasserdissoziation und der der Hydrolyse der grösste p_{cH}-Sprung an der Stelle statt, an welcher die Summe der Konzentrationen der in der Lösung als frei vorkommenden Säure und Base am kleinsten ist. Weil dieser Punkt der stöchiometrische Äquivalenzpunkt ist, fällt der Endpunkt der potentiometrischen Titration mit dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt zusammen. Dieses ist nach ROLLER[1]) der Fall, wenn $k_{HA}\,c > 10^{-8}$ ist.

Weil der mit der fraglichen Minimumbedingung abgeleitete Äquivalenzpunkt von dem Elektrolytgehalt der Lösung unabhängig ist, ist dies der Fall für den Titrationsendpunkt, wenn der grösste p_{cH}-Sprung mit dem grössten p_{aH}-Sprung als zusammenfallend angesehen werden kann. Wenigstens soll dies bei $k_{HA}\,c > 10^{-8}$ der Fall sein.

Es wurden potentiometrische Säure—Basen-Titrationen in Gegenwart von wechselnden Mengen verschiedener Neutralsalze, nämlich Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Bariumchlorid ausgeführt. Auch wurde zum Vergleich Essigsäure mit Natriumhydroxyd bei wechselnden Natriumacetatkonzentrationen titriert, um den Einfluss der Hydrolyse zu prüfen.

Die zur Titration angewendeten Säure- und Basenlösungen waren ungefähr 0·1 norm. und die Messung der Titrierflüssigkeit geschah mit einer in 0·01 cm^3 geteilten Bürette. Die Titration wurde in der Weise ausgeführt, dass der grösste Teil der zu titrierenden Säure und Base im Äquivalenzverhältnis als Salz zu der Lösung zugesetzt wurde. Dann kommt in der Titration nur eine geringe Menge der Säure und Base zur Messung und die Beobachtung einer möglichen Verschiebung des Titrationsendpunktes wird genauer. Von dem Salze setzte man soviel zu, dass am Titrationsendpunkt die Salzkonzentration gleichgross war wie beim Titrieren mit 25 cm^3 0·1 norm. Lösungen, wenn das Endvolumen 75 cm^3 ist. Denn in zu verdünnten Salzlösungen kann das Resultat sekundären, nicht kontrollierbaren Einflüssen mehr ausgesetzt sein. Der Äquivalenzpunkt der Säure und Base ist natürlich derselbe, unabhängig, ob die Säure und Base zu einem Teil als Salz zugesetzt werden oder ob die ganze Menge der

[1]) ROLLER, loc. cit.

Säure und Base als frei gemessen wird[1]). In den miteinander zu vergleichenden Bestimmungen wurde immer genau dieselbe Menge der gleichen Salzlösung in der Lösung gemessen. Dann würde eine Verschiedenheit der Säure- und Basenäquivalenzmengen in der zuzusetzenden Salzlösung bei jeder Titration eine gleichgrosse Verschiebung des zu erhaltenden Titrationsendpunktes verursachen. Dieser Fehler des Äquivalenzverhältnisses würde deshalb auf die von dem Elektrolytzusatz möglicherweise bewirkte Verschiebung des Titrationsendpunktes nicht einwirken. Die Bereitung der Salzlösung wurde jedoch immer mit möglichster Sorgfalt hinsichtlich des richtigen Äquivalenzverhältnisses ausgeführt.

Wenn sowohl die Säure als die Base stark sind, ist am Äquivalenzpunkt der p_{aH}-Sprung sehr gross und eine Verschiebung des Äquivalenzpunktes kann schon aus dem Grunde nicht zu beobachten sein. Es wurden deshalb zur Untersuchung genommen nur die Titration von Essigsäure mit Natriumhydroxyd, von Salzsäure mit Ammoniak und die von Essigsäure mit Ammoniak.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Titration von Essigsäure mit Natriumhydroxyd bei wechselnden Mengen von Natriumchlorid angegeben. Der Titrationsendpunkt ist nach HAHN und FROMMER[2]) berechnet worden.

Tabelle 3.

μ	0·0333	0·100	0·167	0·67
a_e	2·263	2·262	2·261	2·267

a_e ist die verbrauchte Menge der freien Base in cm^3 und μ die Ionenstärke der Lösung am Endpunkt der Titration. In allen Fällen war die Lösung am Endpunkt 0·0333 mol. in bezug auf Natriumacetat. In der Tabelle 4 sind die Titrationsresultate mit derselben Essigsäure- und Natriumhydroxydlösung mit wechselnden Mengen von Natriumacetat angegeben.

Tabelle 4.

μ	0·00267	0·0133	0·0333	0·0666	0·167	0·367	0·67
a_e	2·259	2·259	2·263	2·261	2·259	2·260	2·260

Bei grösseren Ionenstärken als 0·67 wurden die Messungen nicht fortgesetzt, weil bei konzentrierteren Lösungen das Auftreten des grössten Potentialsprunges zu undeutlich war (vgl. S. 298).

[1]) Vgl. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **32** (1910) 833. [2]) HAHN und FROMMER, Z. physik. Chem. (A) **127** (1927) 1.

Nach den in den Tabellen 3 und 4 angegebenen sowie nach anderen ausgeführten Titrationen hatte der Elektrolytzusatz keinen über die Messfehler steigenden Einfluss auf das Titrationsresultat. Der Äquivalenzpunkt verblieb bis unter 10^{-3} Milliäquivalente unverändert, während Natriumacetat am Ende der Titration in einer von 0·2 bis 50 Milliäquivalente wechselnden Menge in der Lösung vorhanden war.

Die Untersuchungen werden für noch schwächere Säuren und Basen fortgesetzt.

Dass mit der angewendeten Methode eine etwaige Verschiebung des Äquivalenzpunktes zu konstatieren ist, erwies sich beim Titrieren mit Phenolphthalein und Bromthymolblau als Indikatoren. Obgleich die colorimetrisch in Pufferlösungen gemessene Salzkorrektur bei diesen Indikatoren verhältnismässig klein ist[1]), war eine durch Elektrolytzusatz verursachte Verschiebung des Titrationsendpunktes zu konstatieren und quantitativ zu messen[2]). Mit Methylrot als Indikator war der Titrationsendpunkt unabhängig von dem Elektrolytzusatz. Auch seine colorimetrisch bestimmte Salzkorrektur ist gleich Null[1]).

Während der Titrationsendpunkt, wenigstens beim Zusammenfallen mit dem Äquivalenzpunkt, von den Elektrolyten innerhalb der angegebenen Messgenauigkeit unbeeinflusst ist, ist der Wert von p_{aH} des Äquivalenzpunktes von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängig.

An dem Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure und einer starken Base sowie an dem einer starken Säure und schwachen Base soll gemäss den abgeleiteten Gleichungen in verdünnteren Lösungen der Wert von p_{aH} stärker von der Elektrolytkonzentration abhängig sein, als wenn sowohl die Säure als die Base stark sind oder wenn sie beide schwach sind. Bei höherer Ionenstärke als 0·1 sind die Verhältnisse verwickelter, weil dann auch die zu demselben Ladungstypus gehörenden Ionenarten bez. ihrer Aktivitätskoeffizienten voneinander mehr abweichen.

Wegen der geringen Pufferwirkung für Säure und Base ist es schwierig, genaue absolute p_{aH}-Werte für den Äquivalenzpunkt durch Messung zu bekommen. Andererseits kann man von diesem Umstand Gebrauch machen, um zu prüfen, ob die Salzlösungen Säure und Base in richtigem Äquivalenzverhältnis enthalten. Die richtigen Werte kann man theoretisch mit Hilfe der Gleichungen (9‴) oder (31′) und (14‴) oder (33′) berechnen. Zur Berechnung von f_{oH} bzw. f_H

[1]) Kolthoff, loc. cit., S. 348. [2]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) 8 (1935) 6.

genügt bis 0·1 norm. Lösungen die Gleichung $-\lg f = 0{\cdot}5\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$, in welcher annäherungsweise angenommen ist, dass der Wert des mittleren Ionendurchmessers gleich $3 \cdot 10^{-8}$ ist.

Für p_{aH} der 0·1 mol. Natriumacetatlösung berechnet sich mit (31′) der Wert 8·75, wenn für $\bar{k}_{HA}$ der aus dem p_{aH}-Wert 4·62 des „Standardacetat"gemisches ($\mu = 0{\cdot}1$) sich ergebende Wert $2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ angewendet wird. Mit der Gleichung (9‴) ergibt sich der Wert 8·77, wenn für $\bar{k}_{HA}$ der Wert $2{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$ angewendet wird, welcher Wert nach KILPATRICK, CHASE und RIESCH[1]) für die klassische Dissoziationskonstante der Essigsäure in 0·1 norm. Natriumacetatlösung sich ergibt.

Die Messungen.

Die angewendeten Pipetten und Büretten waren bei Zimmertemperatur (18° C) geeicht worden. Die bei den potentiometrischen Titrationen angewendete Bürette war in 0·01 cm^3 geteilt. Zur Messung kam bei den potentiometrischen Titrationen nur ungefähr 2 cm^3, weil der grösste Teil der zu titrierenden Säure und Base nach dem früher gesagten (S. 291) als Salz zu der Lösung zugesetzt wurde.

Durch das zur Bereitung der Lösungen anzuwendende, frisch destillierte Wasser wurde 24 Stunden CO_2-freie Luft geleitet, um CO_2 aus dem Wasser auszutreiben. Das Wasser sowie die Ammoniak- und Natriumhydroxydlösungen waren immer sowohl bei Bereitung als beim Aufbewahren und Abmessen durch Natronkalkröhren von der Aussenluft isoliert.

Von den angewendeten Salzen waren Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Bariumchlorid Kahlbaumsche Präparate „mit Garantieschein". Das Kahlbaumsche Lithiumchloridpräparat (geschmolzen) war basisch, weshalb es mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und dann in reinem Wasser aufgelöst wurde. Die Konzentration der Lithiumchloridlösung wurde gravimetrisch als $AgCl$ bestimmt.

Die Natriumhydroxydlösung wurde durch Verdünnen einer gesättigten Natriumhydroxydlösung mit CO_2-freiem Wasser bereitet. Die Bereitung der zur Titration angewendeten Ammoniaklösung geschah durch Verdünnen einer ungefähr $^1/_1$ norm. Ammoniaklösung. Diese letztgenannte war durch Verflüchtigen von Ammoniak aus einer konzentrierten Ammoniaklösung bereitet, wobei das abdestillierende

[1]) KILPATRICK, CHASE und RIESCH, J. Amer. chem. Soc. **50** (1934) 2052.

Ammoniak durch einen Natronkalkturm in reines CO_2-freies Wasser eingeleitet wurde.

Zur Bereitung der Natriumacetatlösung wurde zuerst ein Präparat angewendet, dessen p_{aH}-Wert zu klein war, nämlich 7·4 in 0·10 mol. Lösung (vgl. S. 294). In den später ausgeführten Messungen wurden Natriumacetatlösungen angewendet, welche aus Essigsäure und Natriumhydroxyd durch Vermischen derselben im Äquivalenzverhältnis bereitet worden waren. Der für diese Lösung in 0·1 mol. Konzentration bestimmte p_{aH}-Wert 8·69 stimmt gut mit dem theoretisch berechneten 8·75 überein. Denn nach der Tabelle 8 verursacht bei 0·1 mol. Endkonzentration schon ein Überschuss von 10^{-3} Mole an Säure oder Base auf 2·5 Mole Natriumacetat gerechnet eine Verschiebung von p_{aH} um 0·21 Einheiten.

Die Ammoniumacetatlösung wurde durch Vermischen von Essigsäure und Ammoniak im Äquivalenzverhältnis bereitet. Für diese Lösung wurde für p_{aH} in Übereinstimmung mit der Theorie der Wert 7 erhalten.

Die Konzentrationen der Natriumhydroxyd-, Ammoniumhydroxyd- und Essigsäurelösungen wurden titrimetrisch mit Chlorwasserstoffsäurelösung als Standardlösung bestimmt. Die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure war gravimetrisch als $AgCl$ bestimmt worden.

Beim Titrieren von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure mit Natriumhydroxyd wurde Phenolphthalein als Indikator angewendet. Die Titration von Ammoniak geschah mit Salzsäure mit Anwendung von Methylrot als Indikator. Die Titrationen wurden immer mit ungefähr 0·1 norm. Lösungen ausgeführt beim Anwenden von 25 cm^3 Lösung zur Titration.

Bei den potentiometrischen Titrationen war das Endvolumen der Lösung immer 75 cm^3.

Die Potentialänderung während der Titration wurde mit dem Röhrenvoltmeter von Berl-Herbert-Wahlig[1]) verfolgt. Als Anodenbatterie kam eine trockene Hellesen-Batterie von 90 Volt Spannung und als Röhre Telefunken RE 134 zur Anwendung. Vor dem Beginn der Titrationen wurde das Röhrenvoltmeter 3 bis 4 Stunden eingeschaltet stehen gelassen, um sicher zu sein, dass die Apparatverhältnisse während der Titration konstant blieben. Nach der Justierung des Galvanometers entsprach ein Skalenteil, 0·010 mA, 0·12 p_{aH}-Einheiten.

[1]) Berl, Herbert und Wahlig, Chem. Fabrik **3** (1930) 445, 458.

Die Titrationen wurden unter Anwendung einer Wasserstofftauchelektrode nach HILDEBRAND[1]) ausgeführt. Als Vergleichselektrode diente eine $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode mit Kaliumchloridlösung als Zwischenlösung. Zur Berechnung des Titrationsendpunktes wurde die Methode von HAHN und FROMMER[2]) angewendet.

Zur Prüfung des richtigen Äquivalenzverhältnisses in den Lösungen wurden Potentialwerte mit dem OSTWALDschen Dekadenrheostaten und mit Quecksilberkapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Die mit dieser Apparatur erreichbare Genauigkeit von 0·01 bis 0·02 p_{aH}-Einheiten genügt für den genannten Zweck, weil die Änderung des Potentials am Äquivalenzpunkt gross ist. Zur Eichung des p_{aH}-Wertes wurde die „Standardacetat"mischung mit $p_{aH} = 4{\cdot}62$ angewendet.

Temperatur war 18° C.

Alle angegebenen Konzentrationen sind auf 1 Liter Lösung berechnet worden.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Bezeichnungen: a = die Menge der als frei gemessenen Base in cm³. Von der Säure wurden immer 2 cm³ gemessen. a_e = die verbrauchte Basenmenge in cm³ am Endpunkt der Titration. mA = Galvanometerausschlag in Milliamperen. Mit Index wird der bezügliche Elektrolytzusatz angegeben. Wenn nicht anders gesagt, war ausserdem 25 cm³ einer 0·09 mol. Lösung des respektiven Salzes zugesetzt worden.

Essigsäure und Natriumhydroxyd.

In der Tabelle 6 sind die Titrationswerte angegeben, welche bei Anwendung einer potentiometrisch sich als sauer erwiesenen Natriumacetatzusatzlösung erhalten wurden. Auch diese Werte werden angegeben, weil aus ihnen sich ergibt, dass es für den vorliegenden Zweck nicht notwendig ist, dass die als Zusatzlösung angewendete Salzlösung Säure und Base in genau gleichen Äquivalenzmengen enthält, wenn man nur immer eine genau gleichgrosse Menge davon zufügt. Es kommt auch in dieser Tabelle die von dem Elektrolytgehalt unabhängige Konstanz des Titrationsendpunktes zum Vorschein. Es wurden von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Bariumchlorid je 10 cm³ in 1 mol. Lösung zugesetzt. Zur Titration wurden 2 cm³ 0·09923 norm. Essigsäure gemessen. Die Natrium-

[1]) HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 850. [2]) HAHN und FROMMER, loc. cit.

hydroxydlösung war 0·08840 norm. Dem p_{aH}-Wert entsprechend ist der Natriumhydroxydverbrauch bei der potentiometrischen Titration grösser als der nach Normalitäten zu berechnende 2·25.

Tabelle 6.

a	mA_0	$mA_{10}^{(NaCl)}$	$mA_{10}^{(KCl)}$	$mA_{10}^{(LiCl)}$	$mA_{10}^{(BaCl_2)}$
2·15	0·142	0·184	0·179	0·181	0·174
2·20	0·158	0·201	0·195	0·196	0·193
2·25	0·178	0·223	0·211	0·212	0·208
2·30	0·212	0·257	0·241	0·236	0·240
2·35	0·324	0·357	0·341	0·334	0·303
2·40	0·369	0·403	0·386	0·376	0·363
2·45	0·399	0·431	0·407	0·412	0·400
2·50	0·416	0·450	0·426	0·436	0·422
a_e:	2·327	2·327	2·329	2·330	2·350

Wenn als Zusatzlösung eine Natriumacetatlösung angewendet wurde, welche nach ihrem p_{aH}-Wert Essigsäure und Natriumhydroxyd in praktisch gleichen Äquivalenzmengen enthielt (vgl. S. 295), stimmte der potentiometrisch erhaltene Endpunkt gut mit dem nach Normalitäten berechneten überein. Der potentiometrisch bestimmte Natriumhydroxydverbrauch war nach den Tabellen 7 und 8 durchschnittlich 2·26. Der Unterschied von 0·01 cm^3 in Vergleich zu dem nach Normalitäten zu berechnenden Wert ist auf 25 cm^3 zu beziehen.

Natriumhydroxyd wurde bei den Titrationen der Tabellen 7 und 8 tropfenweise zugesetzt, wobei nach Ablaufen von mehreren Tropfen die Tropfenmenge in cm^3 als Mittelwert berechnet wurde. Nach Zulaufen jedes Tropfens wurde der Galvanometerausschlag abgelesen. In der Tabelle 7 sind wechselnde Mengen 1 mol. Natriumchlorides zugesetzt worden. Die Indices geben die Mengen in cm^3 an. In der Tabelle 8 sind die Messungen mit wechselnden Mengen Natriumacetat angegeben worden. In dieser Tabelle bezeichnet der Index die ganze in die Lösung zugesetzte Natriumacetatmenge. Der obere Index gibt die Molarität der zugesetzten Natriumacetatlösung an. Nach der Tabelle 8 verblieb der Titrationsendpunkt unverändert, während die

Tabelle 7.

a	mA_0	mA_5	mA_{10}	mA_{50}
2·22	0·136	0·140	0·148	0·152
2·236	0·148	0·152	0·159	0·161
2·252	0·167	0·170	0·177	0·176
2·268	0·198	0·200	0·206	0·197
2·284	0·221	0·223	0·224	0·216
2·30	0·242	0·240	0·240	0·234
a_e:	2·263	2·262	2·261	2·267

Tabelle 8.

a	$m\,A_0$	$m\,A_{10}^{(0{\cdot}1)}$	$m\,A_{25}^{(0{\cdot}1)}$	$m\,A_{50}^{(0{\cdot}1)}$	$m\,A_{10}^{(1)}$	$m\,A_{25}^{(1)}$	$m_0^{(1)}$
2·22	0·122	0·100	0·136	0·118	0·139	0·142	0·140
2·236	0·140	0·120	0·148	0·133	0·150	0·153	0·150
2·252	0·201	0·162	0·167	0·152	0·165	0·169	0·160
2·268	0·292	0·221	0·198	0·182	0·190	0·191	0·172
2·284	0·342	0·255	0·221	0·202	0·203	0·210	0·182
2·30	0·368	0·278	0·242	0·214	0·213	0·218	0·190
a_t:	2·259	2·259	2·263	2·260	2·259	2·260	2·260

molare Konzentration am Titrationsendpunkt von 0·00267 bis 0·67 variierte. Bis zu den grössten Konzentrationen war die Titrationsgenauigkeit ungefähr 10^{-3} mMol, während in der konzentriertesten Lösung 50 mMol Salz vorhanden waren.

Bei höheren Konzentrationen wird das Steigen der Potentialänderung am Äquivalenzpunkt undeutlicher und die Beobachtung des Äquivalenzpunktes wurde deshalb unschärfer. Dies wird wahrscheinlich von den Adsorptionsverhältnissen an der Wasserstoffelektrode verursacht. Denn beim Titrieren mit Indikatoren wurde die hier betrachtete absolute Beobachtungsgenauigkeit mit der Konzentration bei grösseren Konzentrationen nicht merkbar vermindert.

Salzsäure und Ammoniak.

Zu 25 cm³ einer 0·09 mol. Ammoniumchloridlösung wurden 2 cm³ 0·0990 norm. Salzsäure zugesetzt und mit 0·1040 norm. Ammoniaklösung titriert. Der berechnete Titrationsendpunkt ist demnach 1·904. Der Titrationsendpunkt der potentiometrischen Titrationen liegt nach der Tabelle um ungefähr 0·01 cm³ höher. Als dieselben Lösungsmengen wie bei der potentiometrischen Titration angewendet wurden, war mit Methylrot als Indikator der Ammoniakverbrauch 1·91 mit dem nach den Normalitäten zu berechnenden übereinstimmend. Der Unterschied von 0·01 cm³, der wieder auf 25 cm³ zu beziehen ist, ist als dadurch verursacht zu erklären, dass der beobachtete Farbumschlag des Indikators ein wenig früher als an dem wirklichen Äquivalenzpunkt stattfindet.

Als Elektrolyte wurden Lithium-, Natrium-, Kalium- und Bariumchlorid zugesetzt. Der untere Index gibt die Menge in cm³ und der obere Index den bez. Elektrolyten und dessen Molaritäten. In diesem Fall variieren die für den Titrationsendpunkt sich ergebenden Werte mehr, als es bei Titration von Essigsäure mit Natriumhydroxyd der Fall war. Dies wird wahrscheinlich von der vergiftenden Wirkung

Tabelle 9.

a	mA_0	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }LiCl)}$	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }NaCl)}$	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }KCl)}$	$mA_{10}^{(1/2\text{ mol. }BaCl_2)}$	$mA_{25}^{(1\text{ mol. }BaCl_2)}$
1·70	0·199	0·120	0·092	0·097	0·092	0·112
1·75	0·218	0·135	0·100	0·108	0·102	0·121
1·80	0·228	0·150	0·112	0·119	0·113	0·136
1·85	0·268	0·175	0·132	0·140	0·132	0·161
1·90	0·312	0·241	0·200	0·180	0·229	0·215
1·95	0·462	0·369	0·328	0·325	0·329	0·338
2·00	0·492	0·400	0·362	0·379	0·370	0·403
2·05	0·501	0·414	0·389	0·405	0·384	0·422
2·10	0·511	0·424	0·399	0·423	0·392	0·436
a_e:	1·920	1·919	1·920	1·927	1·910	1·926

von Ammoniak auf die Platinierung verursacht. Aber auch in diesem Fall kommt die Unabhängigkeit des Titrationsendpunktes von dem Elektrolytgehalt der Lösung zum Vorschein.

Ammoniak und Essigsäure.

Als Zusatzlösung war eine 0·09 mol. Ammoniumacetatlösung, von welcher 25 cm³ gemessen wurden. 2 cm³ einer 0·09923 norm. Essigsäure wurden mit einer 0·1002 norm. Ammoniaklösung titriert. Der Titrationsendpunkt berechnet sich nach den Normalitäten zu 1·980. Dieser stimmt innerhalb der Messfehler mit dem Titrationsendpunkt der potentiometrischen Titration überein.

Wie aus Tabelle 10 zu sehen, verbleibt auch in diesem Fall der Titrationsendpunkt unverändert unabhängig von dem Elektrolytzusatz.

Tabelle 10.

a	mA_0	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }LiCl)}$	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }NaCl)}$	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }KCl)}$	$mA_{10}^{(1\text{ mol. }BaCl_2)}$
1·70	0·110	0·117	0·107	0·115	0·111
1·75	0·114	0·123	0·112	0·123	0·117
1·80	0·121	0·132	0·119	0·132	0·124
1·85	0·130	0·142	0·128	0·142	0·132
1·90	0·142	0·154	0·140	0·154	0·143
1·95	0·154	0·166	0·152	0·164	0·155
2·00	0·172	0·182	0·172	0·184	0·168
2·05	0·181	0·194	0·183	0·190	0·180
2·10	0·186	0·202	0·188	0·196	0·191
a_e:	1·970	1·974	1·973	1·968	1·975

Die Messungen sind mit möglichster Sorgfalt von Herrn A. Laaksonen ausgeführt worden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.
Dezember 1934.

Die Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und fester kristallinischer Phase.

II. Die Verteilung des Bariumnitrats zwischen der gesättigten wässerigen Lösung und den Kristallen von Strontiumnitrat.

Von

A. Polessitsky[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 35.)

1. Eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Bariumnitrat in gesättigten Lösungen von Strontiumnitrat mit Hilfe radioaktiver Indikatoren ist ausgebildet worden.

2. Die Verteilung von Bariumnitrat zwischen Lösung und Kristallen von Strontiumnitrat folgt dem thermodynamischen Verteilungssatz von NERNST.

3. Der Temperatureinfluss auf die Grösse des Verteilungsfaktors ist klein und nicht durch die Veränderlichkeit des Löslichkeitsverhältnisses beider Komponenten gegeben.

In einer früheren Arbeit[2]) ist gezeigt worden, dass die Verteilung geringer Bariumnitratmengen zwischen der gesättigten wässerigen Lösung und den Kristallen des Bleinitrats dem thermodynamischen Gesetze von NERNST folgt. Zur Bestimmung geringer Bariummengen in Bleinitratlösungen (in Kristallen wurden dieselben nach der Differenz bestimmt) war die Methode der radioaktiven Indikatoren ausgebaut worden.

Nach derselben Methode wurde in der vorliegenden Arbeit bei 35° und 100° die Verteilung des Bariumnitrats zwischen der Lösung und den Kristallen des Strontiumnitrats studiert, dessen wasserfreie, bei Temperaturen über 31° stabile Kristalle mit Bariumnitrat ebenso isomorph sind.

Das Studium der Verteilung bei 35° wurde in folgender Weise geführt: 25 cm^3 bei 35° gesättigter Strontiumnitratlösung, welche eine geringe Bariumnitratmenge enthielt, wurden in dem inneren Reagensrohr *A* des Apparates (Fig. 1) mit einer bestimmten Menge im Achatmörser zerriebener Kristalle wasserfreien Strontiumnitrats versetzt.

Die hinzugefügten Kristalle wurden bei konstanter Temperatur (35°, durch unter Rückfluss siedenden Äther erhalten) in einer gesättigten, Bariumnitrat ent-

[1]) Von E. FRITZMANN ins Deutsche übertragen. [2]) Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 394.

haltenden Strontiumnitratlösung im Verlauf von 25 bis 30 Tagen unter dauerndem Umrühren mit Hilfe eines durch den angeschliffenen Rückflusskühler C laufenden Rührers M umkristallisiert.

Zum Studium der Verteilung bei der Siedetemperatur wurden die Strontiumnitratkristalle in siedend gesättigter, Bariumnitrat enthaltender, Strontiumnitratlösung in Fläschchen mit Rückflusskühler während 25 bis 30 Tagen umkristallisiert.

Den Ausgangslösungen und den resultierenden Lösungen wurden Proben zur Bariumnitratbestimmung entnommen. Der Bariumnitratgehalt der Kristalle wurde aus der Differenz berechnet.

Zur Bariumnitratbestimmung in bei 35° gesättigten Strontiumnitratlösungen war an künstlichen, bestimmte Mengen Bariumnitrat enthaltenden, Lösungen folgende Methode ausgebildet worden: 10 cm³ Lösung wurden mit 7·5 cm³ Wasser verdünnt; zu 1 cm³ der so dargestellten Lösung in einem, mit einer Kapillare endigenden Reagensrohr wurde 0·15 cm³ einer Standardlösung von $NH_4C_2H_3O_2$ (10%) und 0·15 cm³ einer Standardlösung von $Ba(NO_3)_2$ [0·0209 g $Ba(NO_3)_2$ auf 1 cm³, d. h. 0·16 N], der etwas Radium beigefügt ist, versetzt.

Das Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt, demselben 0·15 cm³ einer Standardlösung K_2CrO_4 (ebenso 0·16 N) hinzugefügt. Das ausgeschiedene Bariumchromat wurde in einer Zentrifuge in das Kapillarende des Reagensrohres geschleudert, worauf mit einer Pipette zwei Proben zu je 0·5 cm³ zur Messung des in der Lösung zurückgebliebenen Radiums entnommen wurden.

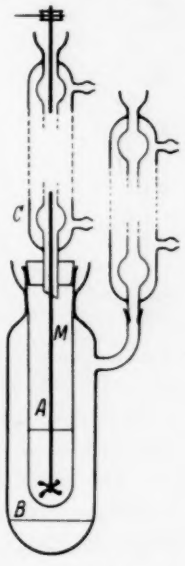


Fig. 1.

Je mehr Barium in der gewählten Lösung enthalten war, desto geringere Anteile desselben wurden in Form von Chromat gefällt und entsprechend mehr Barium wie auch Radium blieben in der Lösung zurück.

Die mit künstlichen Lösungen erzielten Resultate bei Gegenwart von bekannten Mengen Bariumnitrat sind in Tabelle 1 zusammengestellt und graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Tabelle 1.

Konz. $Ba(NO_3)_2$ in 1 cm³ Lösung $Sr(NO_3)_2$ gesättigt bei 35°, in Mol auf cm³	Aktivität der gemessenen Probe in Teil/Min.
$0·0 \cdot 10^{-5}$	18·2
$0·3 \cdot 10^{-5}$	26
$0·5 \cdot 10^{-5}$	38
$0·7 \cdot 10^{-5}$	56
$0·8 \cdot 10^{-5}$	82
$0·9 \cdot 10^{-5}$	99
$1 \cdot 10^{-5}$	110

Tabelle und Kurve zeigen, dass die Aktivität der gemessenen Proben allmählich mit dem Bariumnitratgehalt steigt.

Mit Hilfe dieser Eichkurve kann bei Strontiumnitratlösungen mit unbekanntem Gehalt an Bariumnitrat nach derselben Methode der Bariumnitratgehalt aus der erzielten Aktivität bestimmt werden.

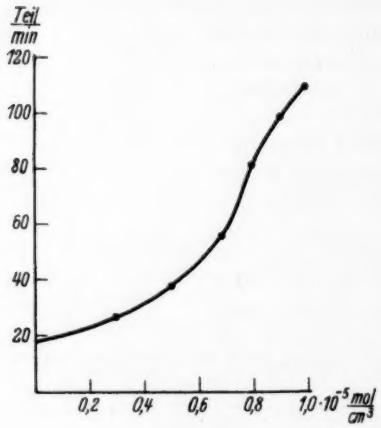


Fig. 2.

Zur Bariumnitratbestimmung in bei Siedetemperatur gesättigten Strontiumnitratlösungen wurden 10 cm^3 einer derartigen Lösung mit 9·6 cm^3 Wasser verdünnt. Dabei wurde dieselbe Konzentration $Sr(NO_3)_2$ erzielt, wie aus der bei 35° gesättigten durch Verdünnung mit 7·5 cm^3 Wasser. Dadurch konnte bei Behandlung von 1 cm^3 der erzielten Lösung nach der erwähnten Methode dieselbe Eichkurve benutzt werden.

Die nach dieser Methode studierte Verteilung des Bariumnitrats zwischen der Lösung und den Kristallen von Strontiumnitrat ergab folgende Resultate.

Tabelle 2.

Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen der Lösung und den Kristallen von $Sr(NO_3)_2$ bei 35°. Die Ausgangslösung vom spez. Gewicht 1·48 enthält 47 % $Sr(NO_3)_2$ und $1 \cdot 10^{-5}$ Mol $Ba(NO_3)_2/cm^3$.

% umkristallis. $Sr(NO_3)_2$	% in Kristalle übergegangenen $Ba(NO_3)_2$	Verteilungsfaktor D
2·46	17·14	8·2
5·14	26·34	6·6
7·82	42·75	8·8
9·64	44·12	7·4
14·5	58·91	8·6
22·3	69·11	7·8
		Mittel: 7·9±0·6

Tabelle 3.

Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen der Lösung und den Kristallen von $Sr(NO_3)_2$ bei Siedetemperatur. Die Ausgangslösung vom spez. Gewicht 1·51 enthält 51·0 % $Sr(NO_3)_2$ und $1{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$ Mol $Ba(NO_3)_2$/cm³.

% umkristallis. $Sr(NO_3)_2$	% in Kristalle übergegangenen $Ba(NO_3)_2$	Verteilungsfaktor D
12·15	33·24	3·6
18·23	51·36	4·8
25·14	57·35	4·0
33·16	68·75	4·4
		Mittel: 4·2±0·4

Aus beiden Tabellen ist zu ersehen, dass die Verteilung des Bariumnitrats zwischen der Lösung und den Kristallen von $Sr(NO_3)_2$ nach dem thermodynamischen Gesetze von NERNST erfolgt.

Bei Temperatursteigerung nimmt der Wert des Verteilungsfaktors ab, aber viel langsamer, als das Verhältnis der Löslichkeiten von $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$.

Leningrad, Chemische Abteilung des Instituts für Radiumforschung.

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* in flüssigem Jod.

Von

W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow und **W. P. Tschalij.**

(Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Chemie der Allukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 35.)

Um Jod als Lösungsmittel zu untersuchen, wurde die Leitfähigkeit des *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* in flüssigem Jod bei Temperaturen von 130° bis 140° C und verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit wächst mit der Konzentrationserhöhung der Jodide und erreicht ihren höchsten Wert bei 130° C für *LiJ* $1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$, *NaJ* $3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$, *RbJ* $2{\cdot}4 \cdot 10^{-1}$. Die molare Leitfähigkeit ist für *LiJ* bei 130° C für 24·16% 13·66 gleich, für *NaJ* vermindert sie sich mit der Konzentrationserhöhung von 2·2 für 0·30% bis 0·059 für 22·02%; für *RbJ* erreicht sie ein Maximum von 139·3 für 4·36% und fällt dann. Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit ist negativ bei kleineren Konzentrationen von *LiJ* und *RbJ* und wird positiv bei grösseren. Für flüssiges Jod ist der Wert der elektrischen Leitfähigkeit $0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ bei 140° C. Die elektrische Leitfähigkeit der Jodidlösungen in Jod ist dadurch bedingt, dass die wahrscheinlich gebildeten Polyjodide polymerisiert werden und diese Polymeren elektrolytisch dissoziieren, wie z. B.:

$$(MeJ_3)_2 \rightleftarrows Me^+ + MeJ_6^- \quad \text{oder} \quad (MeJ_3)_2 \rightleftarrows J^- + Me_2J_5^+.$$

I. Einleitung.

Von den Halogenen sind als Lösungsmittel elektrochemisch flüssiges Chlor[1]) und in noch grösserem Masse Brom untersucht worden, in dem zuerst W. A. Plotnikow Elektrolytlösungen studierte[2]). Dagegen ist für Jod als Lösungsmittel nur eine Arbeit von Lewis und Wheeler[3]) über die elektrische Leitfähigkeit von *KJ* in flüssigem Jod bekannt. Darum bietet die elektrochemische Untersuchung der Jodlösungen zweifellos Interesse.

II. Substanzen und Untersuchungsmethode.

Zur Untersuchung wurden für *LiJ* und *NaJ* Präparate von „Kahlbaum chemisch rein zur Analyse" und für *RbJ* ein Präparat von Merck angewendet.

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 1138. [2]) Z. physik. Chem. **48** (1904) 220.
[3]) Lewis und Wheeler, Z. physik. Chem. **56** (1906) 179.

Die Präparate wurden sorgfältig entwässert und danach analysiert. *LiJ* wurde in trockenem Wasserstoffstrom[1]) entwässert, der mit Lösungen von *KOH*, $HgCl_2$, $KMnO_4$ und mit konzentrierter H_2SO_4 gewaschen war. *LiJ* wurde in einem grossen Porzellanschiffchen, das sich in einem breiten Glasrohr befand, in einem elektrischen Ofen bei 200° bis 220° C während 4 bis 5 Stunden entwässert. Es schmolz zuerst in seinem Kristallwasser und verwandelte sich danach in eine trockene Masse[2]). Die Analyse nach der Entwässerung ergab 100 % *LiJ* (Titration nach VOLHARD). Seine Lösungen waren völlig neutral.

NaJ und *RbJ* wurden im Trockenschrank bei 180° bis 200° C getrocknet. Die Entwässerung von *NaJ* und *RbJ* führten wir nach der vielfach für *KJ* angewandten Methode aus[3]). Die Analyse nach der Entwässerung ergab nahe bei 100 % liegende Werte (Titration nach VOLHARD). Das Jod „Kahlbaum resublimatum purissimum" (später wurde Jod durch Verarbeitung unserer Jodreste mit H_2SO_4 und MnO_2 erhalten) wurde viermal mit dem Kahlbaumschen *KJ* und *BaO* mit jedem gesondert und dann noch zweimal mit dem Gemisch von *KJ* und *BaO* sublimiert. Das resublimierte Jod trockneten wir über Ätzkali im Laufe von 3 bis 5 Tagen.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden wie gewöhnlich mit Brücke und Telephon ausgeführt. Das Gefäss für die Leitfähigkeitsmessung war aus Jenaer Glas und die Elektroden waren aus Platin + 15 % Iridium, weil flüssiges Jod reine Platinelektroden löst, besonders bei grosser Jodidkonzentration, wie es LEWIS und WHEELER bewiesen haben. Die Elektroden waren nicht platiniert.

Die Grösse des Gefässes ist ungefähr folgende: Länge 17 cm, Durchmesser an den Elektroden 2·5 cm; es wurde durch einen geschliffenen Glasstopfen geschlossen. Die Länge des Schliffes war 4 cm, der Durchmesser 1·3 bis 1·7 cm. Der Stopfen war konisch, was das Öffnen des Gefässes bedeutend erleichterte, sogar wenn das Jod an den Schliff sublimiert war. Das Gefäss wurde direkt auf dem Halter in dem mit „Vaselinöl" gefüllten Thermostaten auf einem Niveau befestigt, dass sein Hals ungefähr 2 cm in das Öl eintauchte. Dies war notwendig, weil Jod sehr leicht an dem unteren Ende des Stopfens

[1]) BECKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **77** (1912) 200, 275. WARTENBERG und SCHULZ, Z. Elektrochem. **27** (1921) 568. BILTZ und NANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 7. [2]) BOGORODSKY, J. Russ. Ges. [chem.] **29** (1897) 179. [3]) PLOTNIKOW, J. Russ. Ges. [chem.] **57** (1925) 135. REICHSTEIN, S., EVENTOV, L. und KASARNOVSKY, I., Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 1.

sublimierte, wenn er auch nur wenig aus dem Öl herausragte. Damit das Öl nicht in das Gefäss infolge von Oberflächenbenetzung gelangte, wurde der Hals des Gefässes von aussen mit einem dichten und festen Ring aus Asbestschnur umwickelt, der von Zeit zu Zeit ausgewechselt wurde, wenn er auch nur ganz wenig von Öl durchtränkt war.

Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde bei 18° C mit einer 0·01 norm. *KCl*-Lösung bestimmt, da das Tonminimum bei nichtplatinierten Elektroden für konzentriertere *KCl*-Lösungen sehr flach ist.

Die elektrische Leitfähigkeit für *LiJ* wurde bei Temperaturen von 120°, 130°, 140° und 150° C und für *NaJ* und *RbJ* bei 130° und 140° C gemessen, die mit einem kleinen Bunsenbrenner auf 0·2° bis 0·3° C einreguliert wurden. Das Tonminimum war deutlich hörbar (Intervall 1 bis 1·5 mm) bei reinem Jod und kleinen Jodidkonzentrationen und war schwächer und gedämpfter bei grossen Jodidkonzentrationen.

Um sich von der völligen Auflösung der Jodide zu überzeugen, wurde das Gefäss einigemal aus dem Thermostaten herausgenommen, die geschmolzene Masse sorgfältig geschüttelt und die elektrische Leitfähigkeit nochmals bestimmt. In solcher Weise wurde ein konstanter Leitfähigkeitswert gewonnen.

III. Versuchergebnisse.

Für jede Versuchsreihe wurden 10 bis 15 g Jod (±0·01 g) eingewogen. Die Jodideinwaage wurde mit einer Genauigkeit bis zur vierten Dezimale nach der Gewichtsdifferenz der Glasampulle vorgenommen, in der das Jodid aufbewahrt wurde. Die Jodideinwaage wurde möglichst rasch in das Leitfähigkeitsgefäss eingeführt, um ein Feuchtwerden zu vermeiden. Nach fünf bis sechs Wägungen wurde es nochmals sorgfältig getrocknet. Die Jodidkonzentration wurde so lange vergrössert, bis sich die elektrische Leitfähigkeit beim Nachfüllen einer bedeutenden Einwaage fast gar nicht mehr veränderte.

Um sich davon zu überzeugen, dass das Gefässmaterial und die Aufbewahrungsverhältnisse der Schmelze zwischen den einzelnen Messungen die Leitfähigkeitswerte nicht beeinflussten, haben wir in einigen Fällen die Leitfähigkeit bei konstanten Konzentrationen des Jodids nach 24 Stunden und mehr bestimmt, sowie auch nach Anwärmen während 3 bis 4 Stunden bei 150° bis 180° C. Die elektrische Leitfähigkeit veränderte sich dabei nicht. Da eine Versuchsreihe

mehrere Arbeitstage dauerte, so wurde das Gefäss mit der Jod- und Jodidschmelze im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

Die höchste Eigenleitfähigkeit des Jods in unseren Versuchen bei 140° C erreichte $1{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$, die kleinste $0{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$, während Lewis und Wheeler Jod mit der kleinsten Leitfähigkeit von $2{\cdot}16 \cdot 10^{-5}$ bei 140° C und M. Rabinowitsch[1]) solcher von $4{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ bei 138·2° C erhielten.

Die Werte der spezifischen und molaren Leitfähigkeiten von *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* in flüssigem Jod bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angeführt. Zum Vergleich sind in der Tabelle 4 die Angaben von Lewis und Wheeler für die Leitfähigkeit von *KJ* in flüssigem Jod zusammengestellt. Die Angaben dieser Verfasser haben wir für die Konzentrationsbezeichnung auf Gewichts- und Molarprozent umgerechnet, da sie die Konzentration in Gramm *KJ*/100 g Jod und das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur angeführten Konzentration als der molaren Leitfähigkeit proportional annahmen.

Tabelle 1.

Spezifische und molare Leitfähigkeit von *LiJ* in flüssigem Jod.

Jod	*LiJ*	Gewichtsprozent	Molarität · 10^2	Spezifische Leitfähigkeit				Verdünnung	Molare Leitfähigkeit bei 150° C
g	g			120° C	130° C	140° C	150° C		
Versuchsreihe 1									
16·37	—	—	—	$1{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0·1798	1·09	0·020	—	—	$2{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0·4546	2·70	0·050	$9{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$	—	1263·0	1·141
	0·5834	3·44	0·063	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-3}$	—	991·3	1·408
	0·8966	5·19	0·094	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$	—	656·6	1·723
	1·5508	8·65	0·152	$3{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$	—	393·1	1·516
	2·4978	13·24	0·225	$5{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$	—	256·1	1·386
	3·9908	19·90	0·316	$3{\cdot}83 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$	—	173·2	6·788
	5·2128	24·16	0·376	$9{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$	$9{\cdot}72 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-1}$	—	140·5	13·66
	6·5736	28·66	0·432	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-1}$	—	118·0	13·27
Versuchsreihe 2									
13·13	—	—	—	—	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0·0862	0·65	0·012	—	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}81 \cdot 10^{-4}$	5240·0	1·045
	0·1982	1·49	0·028	—	$4{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$	2298·0	1·046
	0·4896	3·59	0·066	—	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	931·5	1·028
	0·9026	6·43	0·115	—	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}74 \cdot 10^{-3}$	530·3	1·464
	1·4520	9·96	0·173	—	$5{\cdot}56 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}52 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$	342·0	1·899
	2·3496	15·18	0·253	—	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-2}$	224·0	2·265

[1]) Rabinowitsch, M., Z. physik. Chem. **119** (1926) 81.

Tabelle 2.

Spezifische und molare Leitfähigkeit von *NaJ* in flüssigem Jod.

Jod g	*NaJ* g	Gewichtsprozent	Molarität · 10^2	Spezifische Leitfähigkeit 130° C	Spezifische Leitfähigkeit 140° C	Verdünnung	Molare Leitfähigkeit bei 130° C
				Versuchsreihe 1			
10·68	—	—	—	$0{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0·1105	1·10	0·017	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$	3739·0	0·749
	0·2440	2·23	0·038	$2{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}48 \cdot 10^{-4}$	1714·0	0·451
	1·1162	9·46	0·150	$3{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	407·3	0·147
	3·2096	24·89	0·337	$2{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$	—	168·4	0·061
				Versuchsreihe 2			
9·96	—	—	—	$0{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0·0302	0·30	0·005	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$	12660·0	2·202
	0·0596	0·59	0·010	$2{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	6438·0	1·525
	0·1184	1·18	0·019	$2{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$	3261·0	0·934
	0·2076	2·04	0·034	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$	1878·0	0·590
	0·5560	5·29	0·086	$3{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$	726·9	0·250
	1·7162	14·70	0·226	$3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	263·3	0·099
	2·8128	22·02	0·327	$3{\cdot}36 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}06 \cdot 10^{-4}$	176·6	0·059

Tabelle 3.

Spezifische und molare Leitfähigkeit von *RbJ* in flüssigem Jod.

Jod g	*RbJ* g	Gewichtsprozent	Molarität · 10^2	Spezifische Leitfähigkeit 130° C	Spezifische Leitfähigkeit 140° C	Verdünnung	Molare Leitfähigkeit bei 130° C
				Versuchsreihe 1			
9·94	—	—	—	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0·0146	0·15	0·002	$6{\cdot}09 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$	36980·0	22·50
	0·0422	0·42	0·005	$2{\cdot}84 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	12810·0	36·42
	0·1036	1·03	0·012	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$	5257·0	71·82
	0·2548	2·50	0·029	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$	2175·0	124·10
	0·4906	4·70	0·056	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-1}$	1159·0	132·50
	0·8218	7·63	0·090	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-1}$	716·7	126·50
	2·1456	17·75	0·206	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-1}$	315·2	75·70
	3·4340	25·68	0·262	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}37 \cdot 10^{-1}$	218·7	46·50
	4·9460	33·22	0·373	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-1}$	169·7	34·80
				Versuchsreihe 2			
10·58	—	—	—	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0·0546	0·51	0·006	$4{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$	11100·0	48·56
	0·1750	1·63	0·019	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}17 \cdot 10^{-2}$	3342·0	104·90
	0·4826	4·36	0·052	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-1}$	1279·0	139·30
	0·6226	5·56	0·066	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-1}$	985·5	134·70
	2·6546	20·11	0·231	$2{\cdot}41 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}52 \cdot 10^{-1}$	276·9	66·76
	4·0310	27·59	0·313	$2{\cdot}31 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-1}$	200·9	46·48

Da die Bestimmung des spez. Gewichtes der Jodlösungen bei den Versuchstemperaturen mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, so entschieden wir uns, die Berechnung der molaren

Leitfähigkeit in folgender Weise auszuführen: die Jodmenge für jede Versuchsreihe wurde durch das den Literaturangaben entnommene spez. Gewicht[1]) des Jods ($d_{133{\cdot}5^\circ C} = 3{\cdot}918$) dividiert, um das Volumen des flüssigen Jods zu erhalten. Ebenso wurde die Jodideinwaage für jede Konzentration durch das spez. Gewicht des entsprechenden Jodids (ebenfalls nach Literaturangaben: *LiJ* $d_{25^\circ C} = 4{\cdot}061$; *NaJ* $d_{50^\circ C} = 3{\cdot}653$; *RbJ* $d_{50^\circ C} = 3{\cdot}542$; *KJ* $d_{50^\circ C} = 3{\cdot}114$) dividiert und das angenäherte Jodidvolumen erhalten; Jod- und Jodidvolumina wurden addiert und so das angenäherte Gesamtvolumen der Jodlösung erhalten. Ein solches Verfahren zur Berechnung der molaren Leitfähigkeit ergibt nur angenäherte Werte derselben, aber da der Berechnungsfehler bei allen unseren Systemen von gleicher Ordnung ist, so erlauben die von uns berechneten Werte der molekularen Leitfähigkeit, diese für verschiedene Jodide zu vergleichen.

Tabelle 4.

Spezifische und molare Leitfähigkeit von *KJ* in flüssigem Jod.

Versuchsreihe	Jod g	*KJ* g	Gewichtsprozent	Molarität · 10^2	Spezifische Leitfähigkeit 140° C	Spezifische Leitfähigkeit 160° C	Verdünnung	Molare Leitfähigkeit bei 140° C
2	100	—	—	—	$6{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$	—	—
		0·0099	0·01	0·0002	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$	427600·0	48·75
		0·0512	0·05	0·001	$2{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-4}$	82800·0	24·68
		0·123	0·12	0·002	$7{\cdot}06 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	34500·0	24·36
		0·183	0·18	0·003	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	22840·0	27·60
		0·461	0·46	0·007	$5{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	9233·0	62·94
		1·12	1·11	0·017	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}69 \cdot 10^{-2}$	3837·0	105·30
3	100	2·28	2·23	0·034	$7{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	—	1913·0	139·60
4	100	14·25	12·47	0·179	$3{\cdot}94 \cdot 10^{-1}$	—	351·5	138·50
5	100	6·89	6·44	0·095	$2{\cdot}73 \cdot 10^{-1}$	—	668·3	182·50
8	100	28·1	21·94	0·301	$3{\cdot}96 \cdot 10^{-1}$	—	204·4	80·82

Um die Leitfähigkeitswerte der Jodide zu erhalten, substrahierten wir von der Gesamtleitfähigkeit der Lösungen die Jodleitfähigkeit bei gegebener Temperatur.

Der Verlauf der Kurven der spezifischen Leitfähigkeit von *LiJ*, *NaJ*, *RbJ* und *KJ* bei 140° C ist in Fig. 1 angeführt. Aus den Versuchsangaben geht hervor, dass bei Vergrösserung der Jodidkonzentration die spezifische Leitfähigkeit von *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* sich vergrössert: bei *LiJ* wächst sie zuerst rasch, dann langsamer an

[1]) Landoldt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen.

(bei 130° C für 24·16 % $9{\cdot}72 \cdot 10^{-2}$; bei 28·66 % $1{\cdot}12 \cdot 10^{-1}$); bei *NaJ* wächst sie unbedeutend an und erreicht rasch einen konstanten Wert (bei 130° C für 9·46 % $3{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$; bei 14·70 % $3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$); bei *RbJ* erhöht sie sich zuerst schneller als bei *LiJ*, sodann wächst sie ausserordentlich langsam an (bei 130° C für 17·75 % $2{\cdot}40 \cdot 10^{-1}$; bei 20·11 % $2{\cdot}41 \cdot 10^{-1}$).

Bei hohen Konzentrationen der Jodide erreicht die spezifische Leitfähigkeit einen konstanten Wert, dessen Ursache wir noch nicht herleiten können. Doch kann diese Erscheinung nicht dem Umstand zugeschrieben werden, dass die Jodide nun nicht mehr stärker löslich

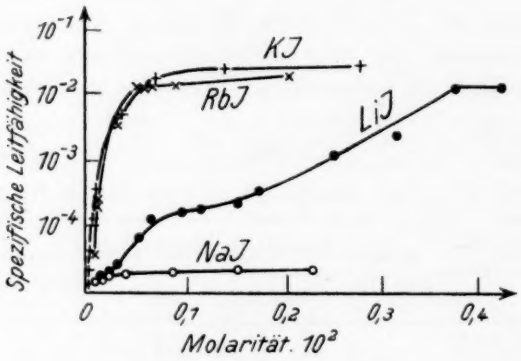


Fig. 1.

wären. Die Löslichkeit von *RbJ* und *KJ* bei den angewandten Konzentrationen ist durch thermische Analyse der analogen Systeme bewiesen worden. Diese Versuche sind im hiesigen Institut durchgeführt worden.

Die Kurven der molaren Leitfähigkeit für *LiJ*, *NaJ*, *RbJ* und *KJ* bei 130° C sind in Fig. 2 angeführt. Die Angaben der Tabelle 1, 2, 3, 4 und dieser Figuren zeigen, dass die molare Leitfähigkeit bei *LiJ* mit Konzentrationsvergrösserung zuerst rasch, dann langsam anwächst und zuletzt einen Endwert erreicht (bei 130° C für 24·16 % 13·66; für 28·66 % 13·27); bei *NaJ* vermindert sich die Leitfähigkeit mit der Konzentrationsvergrösserung, die Kurve der molaren Leitfähigkeit erinnert an eine Hyperbel (der grösste Wert der molaren Leitfähigkeit bei 130° C ist für 0·30 % 2·2, der kleinste für 22·02 % 0·05); bei *RbJ* wächst die molare Leitfähigkeit mit der Konzentrationsvergrösserung sehr rasch an, erreicht für 4·36 % ein Maximum von 139·3 und fällt wieder rasch ab.

Es ist interessant hervorzuheben, dass *LiJ*, *RbJ* und *KJ* in flüssigem Jod eine sehr grosse Leitfähigkeit besitzen, die sich der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Säuren und Salzen annähert.

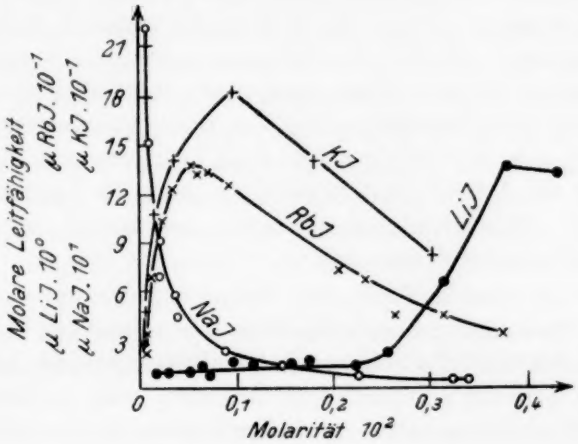


Fig. 2.

Tabelle 5. Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit.

LiJ		*NaJ*		*RbJ*		*KJ*[1]	
Konzentration in Gewichtsprozent	Temperaturkoeffiz.	Konzentration in Gewichtsprozent	Temperaturkoeffiz.	Konzentration in Gewichtsprozent	Temperaturkoeffiz.	Konzentration in Gewichtsprozent	Temperaturkoeffiz.
2·70	− 0·57	0·30	− 0·23	0·15	− 0·48	0·10	− 0·46
3·44	− 0·56	1·18	− 0·70	0·42	− 0·31	0·40	− 0·38
8·65	− 0·23	2·04	− 0·73	1·03	+ 0·02	2·72	± 0·00
13·24	+ 0·05	14·70	− 0·79	4·70	+ 0·24	7·66	+ 0·30
19·60	+ 0·25	22·02	− 0·95	17·75	+ 0·60	16·64	+ 0·55
24·16	+ 0·34			25·68	+ 1·10	21·94	+ 0·67
				33·22	+ 1·13		

In Tabelle 5 ist der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit in Prozenten der Leitfähigkeit für eine mittlere Temperatur (zwischen 130° und 140° C) von 130° C bei *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* berechnet. Daraus ist zu ersehen, dass bei *LiJ*, *RbJ* und *KJ* der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit bei kleinen Jodidkonzentrationen negativ ist. Mit Konzentrationsvergrösserung geht

[1]) Nach Angaben von Lewis und Wheeler für 150° (loc. cit.).

der Koeffizient durch Null und wird bei grossen Konzentrationen positiv. Für *NaJ* wird eine Erhöhung des negativen Temperaturkoeffizienten mit Konzentrationsvergrösserung beobachtet. Der Temperaturkoeffizient wird positiv bei verschiedenen Jodiden in verschiedenen Konzentrationen bei *RbJ* bei der kleinsten Konzentration 1·03 Gewichtsproz., bei *KJ* bei etwas grösserer 2·72% und bei *LiJ* bei der grössten 13·24%. Diese Reihenfolge fällt mit der Reihenfolge der Leitfähigkeiten zusammen. Mit der Konzentrationsvergrösserung vermindert sich der Einfluss des Jods, für das der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist, und die Leitfähigkeit der Jodlösungen nähert sich ihrem Charakter nach immer mehr der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze.

Die Frage, welche Ionen den Strom in jeder der untersuchten Lösungen leiten, kann man noch nicht so leicht bestimmt beantworten, ohne Versuche zur Ermittelung der Überführungszahlen gemacht zu haben. Es wäre am einfachsten zu vermuten, dass die Leitfähigkeit durch die Produkte der elektrolytischen Dissoziation von Polyjodiden bedingt ist. Aber dabei muss man noch die Ergebnisse in Betracht ziehen, die BECKMANN[1]) bei der kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes der Jodide in flüssigem Jod erhalten hat. BECKMANN entdeckte bei allen von uns untersuchten Jodiden eine bedeutende Polymerisation (siehe Tabelle 6). In seiner Arbeit berechnete BECKMANN aus den gefundenen und theoretischen Molekulargewichten den Polymerisationskoeffizienten der Jodide in flüssigem Jod. Aber die ungewöhnliche Grösse der Leitfähigkeit beweist bestimmt das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation, und darum sind die von BECKMANN angeführten Werte des Molekulargewichtes nur Mittelwerte der nichtionisierten und ionisierten Jodidmolekeln.

Tabelle 6.

Polymerisationskoeffizient der Jodide nach BECKMANN.

	Kryoskopisch	Ebullioskopisch
LiJ	3·10—5·07	—
NaJ	2·97—5·85	—
KJ	1·60—1·80	1·24—1·34
RbJ	1·43—1·48	1·15—1·44
CsJ	1·44—1·46	0·97—1·29

[1]) BECKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **77** (1912) 200, 275.

Also ist die elektrische Leitfähigkeit der Jodidlösungen in Jod dadurch bedingt, dass die gebildeten Polyjodide polymerisiert werden und diese Polymere elektrolytisch dissoziieren, wie z. B.:

$$(MeJ_3)_2 \rightleftarrows Me^+ + MeJ_6^- \quad \text{oder} \quad (MeJ_3)_2 \rightleftarrows J^- + Me_2J_5^+ .$$

Um dieses Schema zu bestätigen, muss man endgültig die Existenz der Polyjodide in geschmolzenem Jod bei der Temperatur von 120° bis 130° C beweisen. Über die Existenz der Polyjodide in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen, sowie auch in festem Zustand bei 25° C gibt es viele Versuchsangaben: JOHNSON[1]) erhielt KJ_3, WELLS und WHEELER[2]) erhielten RbJ_3, CsJ_3 und CsJ_5 und beschrieben ihre Eigenschaften; ABEGG und HAMBURGER[3]) lassen die Existenz von KJ_7, RbJ_7, RbJ_9 bei 25° C zu, nicht aber die von Lithium- und Natriumpolyjodiden. Die Existenz der Polyjodide von *K*, *Rb* und *Cs* bei 80° bis 90° C wird durch die Ergebnisse der thermischen Analysen von ABEGG und HAMBURGER, sowie von KREMANN und SCHULZ bestätigt[4]).

Wie wir sehen, ist die Natur der Jodlösungen und teilweise auch die Natur der Leitfähigkeit der Jodide in flüssigem Jod noch nicht genügend untersucht worden. Eine elektrochemische Untersuchung der genannten Lösungen: die Bestimmung der Überführungszahlen, der Zersetzungsspannungen, die weitere Untersuchung der Leitfähigkeit anderer Jodide in flüssigem Jod und die thermische Analyse, müssen sehr grosse Bedeutung für die Lösung der oben angeführten Fragen haben. Sie werden im Institut für Chemie der Allukrainischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

[1]) JOHNSON, J. chem. Soc. London **31** (1877) 249. [2]) WELLS und WHEELER, Z. anorg. allg. Chem. **1** (1892) 83, 442; **2** (1892) 255. [3]) ABEGG und HAMBURGER, Z. anorg. allg. Chem. **50** (1906) 403. [4]) KREMANN und SCHULZ, Mh. Chem. **33** (1912) 1081.

Eisen und Stickstoff.

Von

A. Sieverts und G. Zapf.

(Eingegangen am 1. 2. 35.)

Die Löslichkeit des Stickstoffes in Eisen oberhalb 1200° wird gemessen.

Gelegentlich einer Untersuchung von Eisen—Chrom-Legierungen, über die wir erst in einiger Zeit berichten können, war es erforderlich, das bisher unbekannte Absorptionsvermögen des Eisens für Stickstoff[1]) oberhalb 1200° zu bestimmen. Die Löslichkeit wurde an 50 g Drehspänen von Armco-Eisen mit Stickstoff von Atmosphärendruck gemessen. Das Absorptionsgefäss bestand aus reinem Aluminiumoxyd. Den neuen Ergebnissen sind drei ältere Messungen vorangestellt.

	Fe	°C	*L* mg N_2/100 g *Fe*	$\Delta L/\Delta t$
	α	750	0·4	
		890	2·0	positiv
A_3				
	γ	900	25	
		1300	22[2])	negativ
		1390	21[2])	
A_4				
	δ (α)	1420	10	
		1450	11	positiv
		1500	12	
Fp				
	flüssig	1540	31	positiv

Die Gasabgabe und -aufnahme bei 1400° trat ohne Hysteresis ein.

Jede Modifikation des Eisens hat also ihre besondere Löslichkeitskurve für N_2; vielleicht ist die δ-Kurve als die Verlängerung der α-Kurve anzusehen. Beim Erstarrungspunkt 1530° beträgt die Löslichkeit

in flüssigem Eisen $\sim$ 30 mg N_2,
in festem (δ)-Eisen $\sim$ 13 mg N_2/100 g *Fe*.

In einer Stickstoffatmosphäre können also von 100 g Eisen beim Erstarren 17 mg Stickstoff (= 13·6 cm³ NTP = 90 cm³ bei 1530° und

[1]) Gmelin, Handbuch, Eisen (B) (1929) 142. Sieverts, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 299. [2]) Die Werte liegen höher, als die früher bei tieferen Temperaturen gemessenen Werte erwarten lassen (vgl. Sieverts, loc. cit.).

760 mm) abgegeben werden[1]). Das Eisen spratzt, wie SAWYER unmittelbar beobachtet hat. Er und andere Forscher haben auch das Lösungsvermögen des flüssigen Eisens für Stickstoff aus Abschreckversuchen annähernd richtig geschätzt (14 bis 40 mg N_2/100 g Eisen).

Es ist bekannt, dass auch die Löslichkeit des Wasserstoffes in Eisen beim A_3-Punkt und beim Schmelzpunkt sprungweise zunimmt. Für den Übergang $\gamma \rightarrow \delta$ (A_4) ist eine sprungweise Abnahme der Löslichkeit kürzlich von HEINRICH SCHENCK und L. LUCKEMEYER-HASSE[2]) beschrieben worden. Diese Angabe haben wir in wiederholten Versuchen mit Armco-Eisen nicht bestätigen können.

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung erhielten wir von den Herren JOHN CHIPMANN und DONALD W. MURPHY ihre im Januar dieses Jahres erschienene Abhandlung: „Solubility of Nitrogen in Liquid Iron"[3]). CHIPMANN und MURPHY haben nicht wie wir unmittelbar die Absorption des Stickstoffes durch flüssiges Eisen gemessen, sondern die nach dem Erstarren und Erkalten in Stickstoff (von Atmosphärendruck) von dem Metall zurückgehaltenen Stickstoffmengen. Der von ihnen gefundene Wert für ein bei 1540° gesättigtes Elektrolyteisen beträgt 39 mg N_2/100 g *Fe*, liegt also rund 25 % höher als der unserige. Da wir das Lösungsvermögen des flüssigen[4]) Eisens für N_2 bisher aus rein technischen Gründen nur einmal messen konnten, wäre eine Nachprüfung ohnedies erforderlich. Sie wird voraussichtlich zu einer Entscheidung zwischen den beiden Werten führen.

---

[1]) Beim Erstarren des Eisens in Wasserstoff ist nach früheren Messungen das abgegebene Gasvolumen fast ebenso gross. [2]) SCHENCK, H. und LUCKEMEYER-HASSE, L., Arch. Eisenhüttenwes. **6** (1932) 209. [3]) Am. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication Nr. 591. [4]) Die Messungen um den A_4-Punkt des festen Eisens sind mehrfach mit gleichem Ergebnis wiederholt worden.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.
1. Februar 1935.

Bücherschau.

Ephraim, F., Anorganische Chemie. Ein Lehrbuch zum Weiterstudium und zum Handgebrauch. 5., vermehrte und verbesserte Auflage. Dresden: Theodor Steinkopff, 1934. Mit 88 Abbildungen und 5 Tafeln. XII und 840 Seiten. Geb. 18.— RM.

Das Erscheinen einer 5. Auflage des „Ephraim" zeugt für die Beliebtheit des gut eingeführten Lehrbuches. Die synoptische Behandlung des Stoffes dürfte in erster Linie hierbei wesentlich sein. An anorganischen Lehrbüchern auch endlich zu etwas ermässigten Preisen ist zur Zeit keinerlei Mangel. Die in der Sache selbst begründete, leider nur relativ langsame Vollendung des neuen „Gmelin" erhöht den Benutzungswert möglichst vieler Lehrbücher. Das vorliegende Lehrbuch ist Studierenden nur mit Vorsicht in die Hand zu geben, soweit es sich nicht um Vorgeschrittene handelt. Bedauerlich sind viele Druckfehler und zahlreiche „Unebenheiten" des Stils. Die neue Auflage berücksichtigt im übrigen sehr vollkommen die neueste Entwicklung unserer Wissenschaft. Besonders dankenswert ist die vortreffliche Darstellung der Silicatstruktur-Untersuchungen W. L. Braggs und die von Herrn G. Jander persönlich besorgte Zusammenstellung seiner wichtigen Arbeiten über die Chemie der „Polysäuren". Bei der nächsten Auflage müssen aber sehr zahlreiche Flüchtigkeiten und sachliche Fehler beseitigt werden. Es wäre zu bedauern, wenn durch die beklagten Mängel das in der Anlage besonders wertvolle Lehrbuch Freunde verlieren würde. *E. Tiede.*

Laubenheimer, A., Rohstoffbetriebe der keramischen Industrie. (Band I der Sammlung: Industrielle Keramik, herausgegeben von Prof. Dr. O. Krause, Breslau. 150 Seiten mit 56 Abbildungen.) Dresden: Th. Steinkopff 1934. 10.— RM., geb. 11.50 RM.

Als erste Monographie einer Sammlung von Einzeldarstellungen über die industrielle Keramik bringt das vorliegende Büchlein eine ausgezeichnete Übersicht der Rohstoffbetriebe. Der Standpunkt der Darstellung ist im wesentlichen der praktisch-bergwirtschaftliche, so wird sehr eingehend die Erschließung und Verwertung nutzbarer Rohstoff-Lagerstätten geschildert. Dem Referenten ist keine ähnliche, so vorzüglich klare und vollständige Behandlung dieses wichtigen Gebietes der praktischen Keramik bekannt. Das Buch füllt in dieser Beziehung jedenfalls eine erhebliche Lücke unserer bisherigen keramischen Literatur sehr befriedigend aus.

Nach der Behandlung des Lagerstättenabbaues wird eingehend die Aufbereitung der keramischen Rohstoffe geschildert. Eine Fülle der besten neuzeitlichen Maschinenkonstruktionen wird besprochen, dazu eine Anzahl von Musteranlagen. Es fehlen dabei auch nicht Hinweise auf die Bedeutung der Flotation und der Osmoseverfahren bei der Gewinnung hochwertiger Rohstoffe; bei einer künftigen Neuauflage des Buches dürfte besonders ein Eingehen auf die Grundlagen der Flotationsmethode erwünscht sein, da diese ein so hohes Interesse für die Veredelung einheimischer Rohstoffe, besonders der Feldspatgesteine, gewinnt.

Das Buch entspricht in jeder Beziehung dem Wunsche nach einer gründlichen Behandlung der keramischen Technologie; es wird daher alle Beachtung im keramischen Betriebe verdienen. *W. Eitel.*

Rosendahl, F., Steinkohlenteer (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 32). Dresden: Theodor Steinkopff 1934. 194 S. mit 70 Abbildungen. Geh. 13.— RM, geb. 14.— RM.

Diese übersichtliche und nicht zu sehr in Einzelheiten gehende Darstellung von Entstehung, Gewinnung, Zerlegung und Verwertung des Steinkohlenteeres bringt alle wesentlichen wissenschaftlichen und technischen Fortschritte der letzten Zeit. Bei der Beschreibung neuer Verfahren sind in erster Linie solche berücksichtigt, die sich in der Praxis bewährt haben. Für die auf dem engeren Fachgebiet tätigen Techniker und Forscher wird das kleine Werk besonders deshalb eine willkommene Ergänzung zu den vorhandenen Handbüchern sein, weil seit 10 Jahren kein zusammenfassendes Werk über Steinkohlenteer erschienen ist. Der ständig zunehmenden Bedeutung entsprechend, die der Teer als Ausgangsmaterial für die chemische Industrie, als Rohstoff für die Gewinnung flüssiger Treibstoffe, die Herstellung von Dachpappe und für den Teerstrassenbau gewinnt, sind diese Zweige der Teerverwertung vom Verfasser in besonderen Kapiteln behandelt. Das Buch kann deshalb jedem empfohlen werden, der sich rasch über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über den Steinkohlenteer unterrichten will.

Eine Zusammenstellung aller Verbindungen, die bisher im Teer zweifelsfre. nachgewiesen worden sind und Hinweise auf kolloidchemische Aufgaben bei Verarbeitung von Teerprodukten sind aus dem einleitenden Kapitel hervorzuheben Bei der Beschreibung der Teerdistillation ist die apparative Seite sehr ausführlich behandelt. Zahlreiche Abbildungen und Hinweise auf Patente und Originalabhandlungen ergänzen hier wie in dem Abschnitt über die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen den Text. Dem Leser, der hier und da vielleicht nicht ganz mit der vom Autor getroffenen Auswahl einverstanden ist, ist damit ein brauchbarer Wegweiser durch die umfangreiche Literatur gegeben. In den letzten beiden Kapiteln über die Erzeugnisse der Dachpappenindustrie und über den Teerstrassenbau findet man neben der knappen Kennzeichnung der verschiedenen Verfahren viele wissenswerte statistische Angaben über die Entwicklung des Gebietes in den verschiedenen Ländern. *Kurt Peters.*

Bernhauer, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Berlin: Julius Springer 1934. 124 S. 50 Abb. 4.80 RM.

Der Autor bringt in einem handlichen, kleinen Büchlein eine Auslese der wichtigsten Arbeitsmethoden der organisch-chemischen Experimentiertechnik. Während bei den üblichen organisch-chemischen Laboratoriumsbüchern (GATTERMANN-WIELAND u. a.) das Schwergewicht naturgemäss auf den methodischen Vorschriften liegt, wird hier — gewissermassen als Erweiterung der „Allgemeinen Arbeitsregeln" im GATTERMANN-WIELAND — ausschliesslich präparative Technik geboten. Das kleine Werk ist als Einführung für den organisch arbeitenden Praktikanten gedacht. Dementsprechend wird im einleitenden Kapitel Bedeutung und Ziel des organisch-chemischen Arbeitens überhaupt erläutert. Der erste Hauptteil enthält eine allgemeine Darstellung der wichtigsten Operationen; d. h. z. B. wie erhitzt, kühlt, kondensiert oder evakuiert man zweckmässig, während im zweiten Hauptteil die Durchführung von Reaktionen unter obigen Bedingungen spezieller behandelt wird.

Diesen Methoden zur Darstellung eines Stoffes folgt im dritten Hauptteil die Beschreibung der Aufarbeitungsmöglichkeiten, wie sie uns in Destillation, Sublimation, Extraktion, Kristallisation und Adsorption gegeben sind. Hier ist besonders die ausführliche Beschreibung der noch jungen Adsorptionsmethode verdienstvoll, ferner die Methoden zur Behandlung kleiner und kleinster Mengen, die zu immer grösserer Bedeutung gelangen.

In vier Anhängen hat der Verfasser Wissenswertes über die anzuwendenden Geräte, Laboratoriumseinrichtungen und deren Behandlung, ferner über den Umgang mit giftigen oder sonstwie gefährlichen Stoffen angegliedert, um zum Schluss einiges über die — den Praktikanten wohl nur in seltenen Fällen berührende — Publikationstechnik zu sagen.

Im ganzen ein Versuch, der die Studierenden vielleicht zu vermehrtem Nachdenken über die Zweckmässigkeit ihrer Apparatur veranlasst, ihnen jedenfalls das Auffinden der jeweils anzuwendenden Geräte bzw. deren Kombination, den grossen Handbüchern gegenüber, bedeutend erleichtert. *G. Hahn.*

Dipole Moments. A general discussion held by the Faraday Society. London: Gurney & Jackson, September 1934. 21 s.

Die Referate von Debye, Bretscher, Errera und Sack, van Arkel, Snoek, Williams, Horst Müller, Sugden, Jenkins, C. P. Smyth, Martin, Girard, Rodebush, Sutton, Zahn, Lennard-Jones und Pike, Bennett, Fairbrother, Sidgwick, Hassel, Hampson, Weissberger und Sängewald, Shutt, Penney und Sutherland geben einen ausgezeichneten Überblick über die Probleme, die durch Bestimmung von Dipolmomenten in Angriff genommen werden können. Besonders bemerkenswert erscheinen die Versuche (Sutton), unerwartete Abweichungen im Zusammenhang mit Vorstellungen von Pauling als Resonanz zwischen zwei (oder mehr) Strukturen zu deuten. Schon bei so einfachen Verbindungen wie CO, NO, N_2O sollte etwas Derartiges vorliegen, während (Zahn) bei komplizierteren, wie Acetylaceton, dadurch die Ausbildung fester Ringformen möglich wird. Nicht ganz unbedenklich erscheint die naheliegende Versuchung, nun alles Ungeklärte als Resonanz zu „erklären".

Einen sehr wertvollen Bestandteil des Bandes bildet der Anhang, der eine systematische Tabelle aller bekannt gewordenen Momente sowie der Literatur — zusammengestellt von Sidgwick, Hampson und Marsden — enthält. Die im wesentlichen erst seit 10 Jahren in Angriff genommenen Untersuchungen auf diesem Gebiet haben ein derart umfangreiches Material gefördert, dass diese Tabelle auch als selbständiger Band (15 s) herausgegeben wird. *K. H. Geib.*

Haas, A., Kleiner Grundriss der theoretischen Physik. Berlin: Walter de Gruyter 1934. 183 S. 22 Figuren. Geb. 5.30 RM.

Das sehr lesbar geschriebene Buch ist eine kleine Ausgabe der zweibändigen theoretischen Physik des Verfassers. Stofflich umfasst es sowohl die klassischen Teile (Mechanik, Elektrizität, Optik, Wärme) wie auch die Theorie der Atome, der Atomkerne und die Quantenstatistik. In jedem Gebiet kommen dabei natürlich nur die mathematisch einfachsten, wenn auch oft gedanklich sehr tiefen Dinge zur Sprache. So bringt die Punktmechanik die Lagrangeschen Gleichungen, aber nicht die Kepler-Bewegung. Die Mechanik deformierbarer Körper berichtet über

ideale Flüssigkeiten, aber nicht über innere Reibung. In dem Abschnitt über Elektromagnetismus wird die Relativitätstheorie einschliesslich der kosmologischen Fragen behandelt, aber die magnetische Permeabilität wird nicht genau erklärt. Die Wärmelehre beschreibt den Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, aber nicht die genaue Bedeutung des Reversibilitätsbegriffes. Bei der Atomtheorie werden mehr einzelne Begriffe geschildert, der gedankliche Zusammenhang bleibt einigermassen vage.

Für alle Teilgebiete werden die Grundbegriffe aufgezählt und ihre formalen Beziehungen werden gegeben. Die hierzu benötigten mathematischen Begriffe werden jeweils in eingeschobenen Paragraphen vor den Stellen behandelt, wo sie zuerst gebraucht werden. So der Vektorbegriff vor der Punktmechanik, der Tensorbegriff vor der Mechanik der starren Körper, die Tensoranalysis vor der Mechanik der deformierbaren Körper. An dieser Stelle finden sich auch einige summarische Angaben über die Differentialgleichungen der gedämpften und der erzwungenen Schwingungen. Die physikalischen Teile verzichten auf eine „physikalische" Definition der Grundgrössen, d. h. auf eine Definition durch Erläuterung eines möglichen Messverfahrens. Die Grössen werden nur mathematisch charakterisiert. Die Hauptgleichungen werden auf Grund eines skizzierenden Gedankenganges aufgestellt, und aus einigen werden elementare Folgerungen gezogen.

Ein Verständnis des Inhaltes der Physik ist durch die Lektüre dieses Buches nach Ansicht des Referenten nicht zu erzielen, dagegen stellt es eine gute Gedächtnishilfe für das Schema der physikalischen Begriffe dar für solche Leser, die ein Verständnis für ihre Zwecke nicht benötigen. *M. Delbrück.*

Schmidt, J., Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. 235 S. Geb. 16.50 RM.

Alle Verfahren der chemischen Technik, soweit sie Reaktionen und Umsetzungen mit Kohlenoxyd betreffen, sind im vorliegenden Buch an Hand der neueren Literatur und der meisten einschlägigen Patentschriften in knapper und übersichtlicher Form zusammengestellt. Zahlreiche Hinweise, die das Auffinden der Originalarbeiten erleichtern ergänzen den Inhalt des Werkes, das jedem empfohlen werden kann, der mit kohlenoxydhaltigen Gasen zu tun hat, aber auch jedem, der einen Überblick über die vielen, im Zusammenhang mit den Problemen der heimischen Wirtschaft besonders wichtigen Fragen in diesem Zweig der Technik gewinnen will. Man erfährt das Wesentlichste über die Bildungsweisen und die Herstellung technischer kohlenoxydhaltiger Gase, über die Vergasung fester Brennstoffe, über Koksofengas, Generatorgas, Wassergas, Gichtgas und andere Reaktionsgase, sowie über die Herstellung kohlenoxydhaltiger Gase aus Kohlenwasserstoffen. Über die Entfernung des Kohlenoxyds aus technischen Gasen zwecks Gewinnung von Wasserstoff wird in einem besonderen Abschnitt ausführlich berichtet. Von den beschriebenen Verfahren sind die Methanolsynthese, die Phosgengewinnung, die Synthese von höheren Alkoholen und höheren Kohlenwasserstoffe (Benzinsynthese), von Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyden usw. zu erwähnen. Anschliessend ist noch die Verwendung von Kohlenoxyd bei der Reduktion von Erzen (Eisen, Nickel, Zink, Zinn), bei der Herstellung von Russ und bei der Herstellung

von wasserfreien Chloriden zusammenfassend dargestellt. Die analytischen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds und ein Abschnitt über die physiologischen Wirkungen des Kohlenoxyds beschliessen den Inhalt. Handelt es sich bei diesem Zweig der Technik zwar zum grossen Teil um angewandte physikalische Chemie, so treten bei der Darstellung die theoretischen Gesichtspunkte doch sehr in den Hintergrund. Die Technik hat hier auf vielen Teilgebieten einen grossen Vorsprung vor der theoretischen Forschung und besonders bei den katalytischen Gasreaktionen, durch die der überwiegende Teil der synthetischen Verfahren gekennzeichnet ist, zeigt einen Blick in die sorgfältige Zusammenstellung von kurzen Inhaltsangaben der Patente im vorliegenden Buch, wie mühselig heute noch auf rein empirischem Wege die geeigneten Katalysatoren und Versuchsbedingungen aufgesucht werden müssen. Bücher wie das vorliegende erscheinen geeignet der wissenschaftlichen physikalisch-chemischen Forschung, dort, wo sie bestrebt ist, den Zusammenhang mit der Praxis nicht zu verlieren, eine Fülle von Anregungen zu geben. *Peters.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.